



Etude des effets d'irradiation dans le polytype cubique du carbure de silicium par les techniques spectroscopiques de photoluminescence et de résonance paramagnétique électronique.

Jérémy Lefevre

► To cite this version:

Jérémy Lefevre. Etude des effets d'irradiation dans le polytype cubique du carbure de silicium par les techniques spectroscopiques de photoluminescence et de résonance paramagnétique électronique.. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X, 2008. Français. NNT : . pastel-00003496

HAL Id: pastel-00003496

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00003496>

Submitted on 27 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE



Spécialité

PHYSIQUE

Présentée par

Jérémie LEFEVRE

Pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Sujet de la thèse :

***ETUDE DES EFFETS D'IRRADIATION DANS LE POLYTYPE CUBIQUE DU
CARBURE DE SILICIUM PAR LES TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES DE
PHOTOLUMINESCENCE ET DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE
ELECTRONIQUE***

Soutenue le 11 janvier 2008 devant le jury composé de :

Camassel Jean	Rapporteur
von Bardeleben Hans Jürgen	Rapporteur
Barthe Marie-France	Examineur
Costantini Jean-Marc	Examineur
Gourier Didier	Examineur
Petite Guillaume	Directeur de Thèse

Thèse effectuée au Laboratoire des Solides Irradiés

Ecole Polytechnique, Palaiseau

*A mes parents exceptionnels,
pour leur amour et leur soutien.*

A ma tendre et jolie petite soeur.

Index des acronymes

BE : (*Bound Exciton*) Exciton lié
CERI : Centre d'Etudes et de Recherches par Irradiation
CRHEA : Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications
CVD : (*Chemical Vapor Deposition*) Dépôt chimique en phase vapeur
CPR ISMIR : Contrat Programme de Recherche sur les ISolants : Modélisation de l'IRadiation
DAP : (*Donor-Acceptor Pair*) Paire donneur-accepteur
DFT-LDA : (*Density Functional Theory-Local Density Approximation*) Théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale
DLTS : (*Deep Level Transient Spectroscopy*) Technique de spectroscopie capacitive des niveaux profonds
DM : Dynamique Moléculaire
ENDOR : (*Electron Nuclear Double Resonance*) Double résonance électronique nucléaire
FE : (*Free Exciton*) Exciton libre
FWHM : (*Full Width at Half Maximum*) Largeur à mi-hauteur
GANIL : Grand Accélérateur National d'Ions Lourds
HTCVD : (*High Temperature Chemical Vapor Deposition*) Méthode de dépôt chimique en phase vapeur à haute température
IXS : (*Inelastic X-ray Scattering*) Diffusion inélastique des rayons X
LML : Méthode de Lely Modifiée
MET : Microscope Electronique à Transmission
MSCF : (*Multi-Configurational Self-Consistent Field*) Méthode de champ auto-cohérent multi-configurationnel
ODMR : (*Optically detected magnetic resonance*) Résonance magnétique détectée optiquement
LPE : (*Liquid Phase Epitaxy*) Epitaxie en phase liquide
LSI : Laboratoire des Solides Irradiés
LTPL : (*Low Temperature PhotoLuminescence*) Photoluminescence à basse température
MBE : (*Molecular Beam Epitaxy*) Epitaxie par jet moléculaire
MCDA : (*Magnetic Circular Dichroism of optical Absorption*) Absorption différentielle entre deux pulsations rotatoires sous champ magnétique
MET : Microscope Electronique à Transmission
NBE : (*Nitrogen Bound Exciton*) Exciton lié à l'azote
MOSFET : (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) Transistor à Effet de Champ (à grille) Métal-Oxyde
PL : Photoluminescence
PENELOPE : (*PENetration and Energy Loss of Positrons and Electrons*)
PKA : (*Primary Knock-on Atom*) Premier atome frappé
RBS : (*Rutherford BackScattering*) Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford
RPE : Résonance Paramagnétique Electronique
SCC-DFTB : *Self Consistent Charge-Density Functional Tight Binding*
SRIM : (*Stopping and Range of Ions in Matter*)
TRIM : (*TRansport of Ions in Matter*)
SAP : Spectroscopie d'Annihilation de Positons

VPE : (*Vapor Phase Epitaxy*) Epitaxie en phase vapeur
ZBL : Ziegler-Biersack-Littmark
ZFS : (*Zero Field Splitting*) Séparation à champ nul
ZPL : (*Zero Phonon Line*) Raie 0-phonon

Liste des tableaux

1.1	Notations et hexagonalité des polytypes de SiC	9
1.2	Propriétés électriques du SiC comparées à celles d'autres semiconducteurs à grand gap	13
1.3	Energie d'ionisation des principales impuretés dopantes dans différents polytypes de SiC	16
1.4	Principales caractéristiques des 6 concepts de la Génération IV	18
1.5	Résultats expérimentaux obtenus pour les énergies seuils de déplacement dans les sous-réseaux Si et C de 6H, 4H et 3C-SiC	23
1.6	Résultats théoriques proposés pour les énergies seuils de déplacement dans les sous-réseaux Si et C du 3C-SiC	24
1.7	Niveaux d'ionisation de quelques défauts ponctuels calculés dans le 3C-SiC	28
1.8	Energies de formation théoriques de quelques défauts ponctuels dans le 3C-SiC	29
1.9	Energies d'activation de quelques défauts ponctuels à l'état de charge neutre dans le 3C-SiC	30
1.10	Inventaire des principaux défauts ponctuels natifs ou générés par irradiation dans SiC et observés par RPE	32
1.11	Liste des défauts ponctuels détectés en SAP après une irradiation aux électrons, aux protons de 12 MeV et aux ions carbone de 132 MeV.	33
1.12	Stades de recuit observés expérimentalement dans les différents polytypes de SiC et processus proposés.	35
2.1	Correction en énergie apportée par la simulation PENELOPE en fonction du dispositif d'irradiation utilisé au LSI	40
2.2	Energie des phonons aux points X, L et Γ de la zone de Brillouin dans le 3C-SiC	41
2.3	Caractéristiques et performances du système optique de photoluminescence	47
3.1	Caractéristiques des plaquettes HOYA	58
3.2	Caractéristiques de la plaquette NovaSiC	58
3.3	Comparaison des plaquettes HOYA et NovaSiC	64
4.1	Conditions d'irradiation des échantillons irradiés avec des électrons	75
4.2	Inventaire des raies 0-phonon observées dans $H1e980k300K1F$	76
4.3	Conditions d'irradiation des échantillons irradiés avec des protons et avec des ions carbone	81
4.4	Rapports entre les pertes d'énergies électroniques et nucléaires pour différents ions d'énergie 12 MeV/nucléon	85
4.5	Inventaire des échantillons utilisés pour l'estimation de $E_d(Si)$ suivant [100] dans le 3C-SiC	87
4.6	Encadrement de l'énergie seuil de création des défauts ponctuels associés aux raies 0-phonon induites par une irradiation électronique	89

4.7	Fraction des électrons à la surface et à 10 μm de profondeur transmis dans les directions particulières $0 \pm 2^\circ$ et $45 \pm 2^\circ$ pour des faisceaux d'énergie initiales valant 275, 475 et 680 keV	91
4.8	Monocristaux HOYA utilisés pour une caractérisation en RPE	94
4.9	Concentrations <i>théoriques</i> et expérimentales en monolacunes de silicium dans les monocristaux de 3C-SiC irradiés avec des e^- de 920 keV, des protons de 12 MeV et des ions carbone de 132 MeV	98
4.10	Inventaire détaillé des principaux centres RPE détectés dans le 3C-SiC	100
4.11	Inventaire des signaux détectés en RPE classique et sous éclairage dans l'ensemble des monocristaux HOYA	107
4.12	Principales caractéristiques du centre T_X	107
5.1	Energies d'activation théoriques pour la recombinaison de paires de Frenkel dans le 3C-SiC	114
5.2	Température de recuit et énergie d'activation des défauts d'irradiation attribuées aux raies 0-phonon induites par une irradiation à forte fluence avec des protons de 12 MeV dans la région des traces latentes	121
C.1	Caractéristiques des échantillons bruts de croissance	141
C.2	Inventaire des échantillons utilisés dans le cadre de ce travail de thèse	142
D.1	Inventaire des pics obtenus par déconvolution numérique du spectre de photoluminescence de <i>H1C132M300K</i>	143

Table des figures

1.1	Présentation des découpleurs de SiC	8
1.2	Environnement tétraédrique des atomes au sein du réseau SiC	9
1.3	Les trois principaux polytypes du SiC : 3C, 4H et 6H	10
1.4	Structures de bandes des polytypes 3C et 4H-SiC	11
1.5	Position du niveau de Fermi tracée en fonction de la concentration intrinsèque en porteurs de type n ou p dans le 3C-SiC	16
1.6	Schéma de principe d'un élément de combustible à particules	20
1.7	Représentation schématique de la collision entre une particule incidente et un atome d'un matériau cible	22
1.8	Représentation d'un interstitiel de carbone dissocié	26
1.9	Schéma illustrant l'émission et la capture d'électrons et de trous	27
2.1	Principaux mécanismes de recombinaisons observées en photoluminescence	41
2.2	Synoptique de notre système optique de photoluminescence	45
2.3	Estimation de la profondeur de pénétration de notre faisceau laser dans le 3C-SiC	45
2.4	Prises de vue de notre dispositif de mesures de photoluminescence <i>in situ</i>	46
2.5	Levée de dégénérescence de spin intrinsèque d'un électron libre par un champ magnétique externe	49
2.6	Précession de Larmor	51
2.7	Schéma de principe d'une expérience de RPE	51
2.8	Rotation du champ magnétique dans nos monocristaux de 3C-SiC	53
2.9	Principe de la photo-RPE	54
3.1	Signal de LTPL de la face croissance du monocristal $H1_{as-grown}$	60
3.2	Comparaison des faces croissance et substrat de l'échantillon $H1_{as-grown}$	61
3.3	Comparaison des spectres de LTPL des plaquettes $H1$ et $H2$	62
3.4	Signal de LTPL du monocristal $H + 1_{as-grown}$	62
3.5	Comparaison des spectres de LTPL des échantillons $N_{as-grown}$ et $H1_{as-grown}$	63
3.6	Signal RPE du monocristal $H1_{as-grown}$	66
3.7	Signal RPE du monocristal $H2_{as-grown}$	66
3.8	Signal RPE du monocristal $H + 1_{as-grown}$	67
3.9	Signal de LTPL de l'échantillon $LPE_{as-grown}$	69
3.10	Tracé d'Arrhénius du signal de la paire donneur-accepteur Al-N	70
4.1	Signaux de LTPL des échantillons $H1e980k300K1F$ et $H1_{as-grown}$	76
4.2	Dépendance en température des raies 0-phonon induites par une irradiation électronique	77
4.3	Signaux de LTPL des monocristaux $H1e240k20K$ et $H1e980k300K1F$	78
4.4	Signal de LTPL de l'échantillon $Ne980k300K$	78
4.5	Signal de LTPL du cristal $Pe400k300K$	79
4.6	Signaux de LTPL des monocristaux irradiés avec des protons et des ions carbone	82
4.7	Dépendance en température du spectre du centre D_1	83

4.8	Intensité intégrée de la raie 0-phonon E déterminée dans des échantillons irradiés avec des électrons de 275 et 475 keV	88
4.9	Signaux de LTPL des échantillons irradiés avec des électrons d'énergie comprise entre 275 et 680 keV	88
4.10	Estimation de l'énergie seuil de création E_C des défauts générés par une irradiation avec des électrons à la température ambiante	89
4.11	Nombre de dpa normalisé à l'unité à l'entrée de SiC en fonction de l'épaisseur de matériau traversée pour les différentes énergies du faisceau d'électrons	90
4.12	Sections efficaces de déplacement atomiques dans le sous-réseau silicium de SiC normalisées à l'unité en fonction de l'énergie des e^- incidents	90
4.13	Spectre RPE enregistré après irradiation avec des électrons de 1 MeV d'un monocristal de 3C-SiC de type n	93
4.14	Nombre de déplacements par atome dans le sous-réseau Si, calculés pour une énergie seuil de 25 eV, en fonction de la profondeur traversée dans les échantillons $H1e240k20K$ et $H1e920k20K$	94
4.15	Profils de concentration des monolacunes de silicium en fonction de la profondeur dans 3C-SiC obtenus par simulation TRIM pour des protons H^+ de 12 MeV et pour des ions carbone C^+ de 132 MeV	95
4.16	Spectre de RPE de l'échantillon $H1e920k20K$	96
4.17	Spectre de RPE de l'échantillon $H1e240k20K$	97
4.18	Spectre de RPE de l'échantillon $H1H12M300K2F$	97
4.19	Représentation schématique des niveaux électroniques de quelques défauts ponctuels dans 3C-SiC	100
4.20	Densité de spins de T_1 et de N^0 en fonction de la fluence d'électrons de 980 keV administrée dans l'échantillon $H1e980k300K2F$	101
4.21	Spectre RPE d'un échantillon de 4H-SiC dopé n avec et sans photoexcitation . . .	103
4.22	Spectre RPE de l'échantillon $H1e980k300K2F$ sans éclaircissement et avec éclaircissement	104
4.23	Représentation schématique des raies de RPE calculées à partir des interactions hyperfines d'un électron avec un atome de ^{29}Si	104
4.24	Evolution de l'intensité des centres T_1 et T_X en fonction de l'éclaircissement	105
4.25	Dépendance angulaire du centre T_X	106
4.26	Spectre d'excitation du centre T_X	107
4.27	Schéma des niveaux d'énergie du centre T_X en considérant que le niveau fondamental du défaut auquel il est associé est un singulet d'état	108
4.28	Schéma des niveaux d'énergies du centre T_X en considérant que le niveau fondamental du défaut auquel il est associé est un singulet d'état	109
4.29	Energies de formation des interstitiels de silicium en comparaison avec celles de la monolacune de silicium dans le 3C-SiC	111
5.1	Procédure expérimentale suivie pour la réalisation des recuits thermiques <i>in situ</i> à basse température	115
5.2	Signaux de LTPL de l'échantillon $H1e980k10K$ après recuits isochrones jusqu'à la température ambiante	116
5.3	Spectres de LTPL de l'échantillon $H1e980k10K$ soustraits du fond continu après recuits isochrones jusqu'à la température ambiante	117
5.4	Mécanisme de migration des interstitiels de carbone	117
5.5	Procédure expérimentale suivie pour la réalisation des recuits thermiques à hautes températures	120
5.6	Evolution de l'intensité intégrée des raies 0-phonon induites par une irradiation électronique après recuits isochrones	121
5.7	Evolution comparée des signaux RPE (T_1) et N^0 avec celui de LTPL (E) constatée dans l'échantillon $H1H12M300K2F$ en fonction de la température de recuit. . . .	122
5.8	Evolution des rapports d'intensité $I(T)/I_0$ associés aux signaux T_1 , T_X (cercles noirs) ainsi qu'à N^0	125

5.9	Processus de migration de l'interstitiel $\text{Si}_{sp[110]}$	126
5.10	Nombre de déplacements dans le sous-réseau Si ($E_d(\text{Si})=25$ eV) et dans le sous-réseau C ($E_d(\text{C})=20$ eV) en fonction de l'épaisseur de SiC traversée pour des électrons d'énergie initiale valant 425 keV. Dispersion en énergie des électrons en fonction de la profondeur de SiC traversée	129
5.11	Signaux de LTPL de $H1e980k300K1F$ enregistrés avant et après irradiation ainsi que postérieurement à un recuit à 1150 °C	130
A.1	Schéma de principe d'un accélérateur d'électron Van de Graaff	138
D.1	Simulation numérique du spectre de LTPL de l'échantillon $H1C132M300K$	144
E.1	Représentation schématique du choc d'un électron incident avec un atome du matériau cible	145
E.2	Schéma illustrant les différents types d'atomes déplacés par un projectile incident	148

Table des matières

Avant-propos	1
Introduction générale	2
1 Généralités sur SiC	7
1.1 Introduction	7
1.2 Historique	7
1.3 Aspects structuraux	8
1.3.1 Propriétés physiques et électroniques du SiC	10
1.3.2 Propriétés physiques	10
1.3.3 Propriétés électroniques	11
1.3.4 Comparaison du SiC avec d'autres semiconducteurs	12
1.4 Procédés d'élaboration	12
1.4.1 SiC massif monocristallin	12
1.4.1.1 Méthode de Lely	12
1.4.1.2 Méthode de Lely modifiée	12
1.4.2 Couches minces de SiC sur substrat Si	13
1.4.2.1 Épitaxie par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	14
1.4.2.2 Épitaxie en phase liquide (LPE)	14
1.4.2.3 Épitaxie par jet moléculaire (MBE)	15
1.4.3 Le dopage du carbure de silicium	15
1.4.3.1 Dopage <i>in situ</i>	15
1.4.3.2 Dopage localisé par diffusion	16
1.4.3.3 Dopage localisé par implantation ionique	16
1.5 Applications du SiC	17
1.5.1 Filière de la microélectronique	17
1.5.1.1 Applications <i>haute température</i>	17
1.5.1.2 Applications <i>haute puissance</i> et <i>haute fréquence</i>	17
1.5.2 Filière de l'électronucléaire	17
1.5.2.1 Réacteurs de quatrième génération	17
1.5.2.2 Réacteurs à caloporteur gazeux à haute température (GFR et VHTR)	18
1.5.2.3 Confinement de la matière fissile	19
1.6 Défauts ponctuels dans SiC	20
1.6.1 Généralités	21
1.6.1.1 Interaction particule chargée - matière	21
1.6.1.2 Cas des irradiations aux électrons	21
1.6.1.3 Cas des irradiations aux protons et aux ions lourds	25
1.6.2 Classification des défauts ponctuels	25
1.6.3 Etats de charge et énergies de formation	27
1.6.4 Réaction et interaction des défauts ponctuels	28
1.6.4.1 Migration	28
1.6.4.2 Annihilation	30

1.6.5	Etat de l'art	31
1.6.5.1	Défauts d'irradiation dans SiC	31
1.6.5.2	Recuit des défauts d'irradiation dans SiC	35
1.7	Conclusion du chapitre I	36
2	Moyens expérimentaux	37
2.1	Introduction	37
2.2	Dispositifs d'irradiation	37
2.2.1	Cyclotrons du CERI (H^+) et du GANIL (ions lourds)	37
2.2.1.1	Dispositif du CERI	38
2.2.1.2	Dispositif du GANIL	38
2.2.2	Accélérateur Van de Graaff du LSI (e^-)	38
2.2.2.1	Présentation de l'installation	38
2.2.2.2	Déroulement d'une irradiation	39
2.3	Photoluminescence à basse température (LTPL)	40
2.3.1	Théorie	40
2.3.1.1	Mécanismes de recombinaison	41
2.3.1.2	Effet de la température	43
2.3.2	Dispositifs expérimentaux	43
2.3.2.1	Mesures hors ligne	43
2.3.2.2	Mesures <i>in situ</i>	44
2.3.2.3	Evaluation des performances du système optique	47
2.3.2.4	Estimation des incertitudes sur la mesure	47
2.4	Résonance paramagnétique électronique (RPE)	48
2.4.1	Théorie	48
2.4.1.1	Moment magnétique dans un champ magnétique	48
2.4.1.2	Principe de la RPE	50
2.4.2	Dispositifs expérimentaux	52
2.4.2.1	RPE classique	52
2.4.2.2	RPE sous éclaircissement	53
2.4.2.3	Estimation des incertitudes sur la mesure	54
2.5	Conclusion du chapitre II	55
3	Défauts natifs dans le 3C-SiC	57
3.1	Introduction	57
3.2	Caractérisation des monocristaux élaborés par CVD	57
3.2.1	Description des échantillons	57
3.2.1.1	Monocristaux massifs HOYA	57
3.2.1.2	Monocristaux NovaSiC sur substrat Si	58
3.2.2	Mesures de LTPL	58
3.2.2.1	Introduction	58
3.2.2.2	Détails expérimentaux	59
3.2.2.3	Résultats	59
3.2.2.4	Discussion	63
3.2.2.5	Conclusion	65
3.2.3	Mesures de RPE	65
3.2.3.1	Introduction	65
3.2.3.2	Détails expérimentaux	65
3.2.3.3	Résultats et discussion	65
3.2.3.4	Conclusion	67
3.3	Caractérisation des monocristaux obtenus par LPE	68
3.3.1	Description des échantillons CRHEA/NovaSiC	68
3.3.2	Mesures de LTPL	68
3.3.2.1	Introduction	68

3.3.2.2	Détails expérimentaux	68
3.3.2.3	Résultats et discussion	68
3.3.2.4	Conclusion	71
3.4	Conclusion du chapitre III	71
4	Défauts ponctuels induits par irradiation dans le 3C-SiC	73
4.1	Introduction	73
4.2	Défauts d'irradiation détectés par LTPL	74
4.2.1	Défauts induits par irradiation avec des électrons	74
4.2.1.1	Introduction	74
4.2.1.2	Détails expérimentaux	74
4.2.1.3	Résultats	75
4.2.1.4	Discussion	79
4.2.1.5	Conclusion	80
4.2.2	Défauts induits par irradiation avec des protons et des ions carbone	81
4.2.2.1	Introduction	81
4.2.2.2	Détails expérimentaux	81
4.2.2.3	Résultats et discussion	82
4.2.2.4	Conclusion	84
4.2.3	Détermination de $E_d(Si)$ et estimation de l'énergie seuil de création des défauts d'irradiation	85
4.2.3.1	Introduction	85
4.2.3.2	Détails expérimentaux	86
4.2.3.3	Résultats	87
4.2.3.4	Discussion	91
4.2.3.5	Conclusion	92
4.3	Défauts d'irradiation détectés par RPE	92
4.3.1	Influence du type de particules incidentes sur la nature des défauts observés	92
4.3.1.1	Introduction	92
4.3.1.2	Détails expérimentaux	94
4.3.1.3	Résultats	95
4.3.1.4	Discussion	96
4.3.1.5	Conclusion	99
4.3.2	Etude du signal de RPE en fonction de la fluence d'électrons	99
4.3.2.1	Introduction	99
4.3.2.2	Détails expérimentaux	101
4.3.2.3	Résultats et discussion	101
4.3.2.4	Conclusion	102
4.3.3	Détection et caractérisation d'un nouveau centre de défaut (T_X) en RPE sous éclairage	102
4.3.3.1	Introduction	102
4.3.3.2	Détails expérimentaux	102
4.3.3.3	Résultats	103
4.3.3.4	Discussion	106
4.3.3.5	Conclusion	110
4.4	Conclusion du chapitre IV	111
5	Recuit des défauts ponctuels induits par irradiation dans le 3C-SiC	113
5.1	Introduction	113
5.2	Evolution des défauts d'irradiation dans le domaine des basses températures	114
5.2.1	Introduction	114
5.2.2	Détails expérimentaux	115
5.2.3	Résultats et discussion	115
5.2.4	Conclusion	118

5.3	Evolution des défauts d'irradiation dans le domaine des hautes températures . . .	118
5.3.1	Introduction	118
5.3.2	Détails expérimentaux	119
5.3.3	Résultats	119
5.3.4	Discussion	120
5.3.5	Conclusion	123
5.4	Evolution du signal T_X en fonction de la température de recuit	124
5.4.1	Introduction	124
5.4.2	Détails expérimentaux	124
5.4.3	Résultats	124
5.4.4	Discussion	125
5.4.5	Conclusion	127
5.5	Recuit de D_1 après irradiation en-dessous du seuil de déplacement dans le sous-réseau silicium	127
5.5.1	Introduction	127
5.5.2	Détails expérimentaux	128
5.5.3	Résultats et discussion	128
5.5.4	Conclusion	130
5.6	Conclusion du chapitre V	131
	Conclusion générale	133
	A Principe d'un accélérateur Van de Graaff d'électrons	137
	B Logiciels simulant les interactions des particules chargées avec la matière	139
	C Nomenclature et inventaire des échantillons utilisés	141
	D Simulation numérique d'un spectre de LTPL	143
	E Calcul de la concentration d'atomes déplacés	145

Avant-propos

Au terme de ma thèse, je tiens à adresser mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

J'exprime ainsi toute ma gratitude envers M. Guillaume Petite, Directeur du Laboratoire des Solides Irradiés, pour avoir accepté de diriger ce laborieux travail de recherche encadré par M. Jean-Marc Costantini et M. Stéphane Esnouf. Que ces derniers soient ardemment remerciés pour leur support scientifique de qualité.

Je suis gré à M. Jean Camassel et à M. Jürgen von Bardeleben pour s'être acquittés de la tâche de rapporteur. Je suis par ailleurs honoré d'avoir compté parmi M. Didier Gourier, Mme Marie-France Barthe et M. Laurent Pizzagalli comme membres du jury, fort impliqués qui plus est dans la critique constructive du présent manuscrit.

Cette étude expérimentale n'aurait pu être accomplie sans les concours de M. Stéphane Guizard et de Mme Ghitta Geoffroy pour le prêt du cryogénérateur puis de M. Edmond Amouyal pour celui de la lampe à forte puissance accompagnée de son système optique.

Au cours de ces trois années, j'ai eu l'opportunité de côtoyer les membres de l'équipe *Irradiation* ainsi que du *Support technique*. Parmi ceux-ci, je remercie tout particulièrement M. Stéphane Guillous dont j'ai apprécié l'expertise technique et la disponibilité sans faille. Je suis très reconnaissant envers M. Thierry Pouthier pour m'avoir confectionné de superbes pièces mécaniques indispensables au bon fonctionnement de mes dispositifs de mesures. Je remercie M. Bruno Boizot pour son soutien scientifique en résonance paramagnétique électronique, les nombreux encouragements qu'il m'a prodigué. Je n'oublie pas M. Vincent Métayer qui, de ses mains expertes, a permis de prolonger la durée de vie de l'accélérateur Van de Graaff d'électrons jusqu'au terme de ma thèse.

Une dédicace toute particulière à mes deux compagnons de galère en les personnes de M. Panayotis Spathis, tout d'abord puis de M. Jean-François Dayen avec lesquels j'ai beaucoup partagé au LSI et en dehors.

Je remercie ensuite Mme Marie-Madeleine Lemartinel pour sa gentillesse et son support moral ainsi que le *trieur masqué*, désormais célèbre sur le campus de l'X, pour avoir dérogé à ses préceptes en m'ayant fait le plaisir de participer à ma soutenance.

Enfin, je voudrais exprimer toute la reconnaissance que doit un fils à ses parents pour le soutien et la confiance qu'ils m'ont toujours témoignés.

Ce travail de recherche a été réalisé avec le soutien financier du CPR ISMIR.

Introduction générale

L'électronique occupe une place prépondérante dans la société contemporaine et ses multiples usages ont un impact considérable sur la vie quotidienne. Cependant, la croissance exponentielle des besoins en performance des composants à semiconducteur se heurte, de plus en plus souvent, aux limites imposées par la technologie du silicium (Si). Pour palier à ce désagrément et permettre, de surcroît, d'explorer de nouveaux champs d'applications, le recours à des matériaux plus performants s'est promptement révélé inéluctable.

Les semiconducteurs à large bande interdite ont suscité un grand intérêt à partir des années 1980. Leurs caractéristiques uniques les rendent très attractifs pour des utilisations requérant des températures importantes, de fortes puissances ou encore des fréquences élevées pour lesquelles Si est inopérant. Parmi ceux-ci, le carbure de silicium (SiC) constitue un matériau de choix car ses propriétés remarquables mettant en exergue une mobilité électronique et un champ de claquage considérables, associés à une vitesse de dérive électronique conséquente [1] le destinent tout naturellement au domaine de la microélectronique [2]. Si l'on considère, par ailleurs, sa faible section efficace d'interaction avec les neutrons, son infime propension à l'activation sous flux neutronique et sa conductivité thermique élevée, SiC devrait également convenir pour des usages dans l'industrie électronucléaire. Il pourrait ainsi servir comme composant de structure des futurs réacteurs à fusion [3] et comme enrobant du combustible dans les réacteurs à fission de quatrième génération [4].

Nonobstant, le développement de la filière SiC est actuellement circonscrit par un certain nombre de contraintes technologiques particulièrement complexes à surmonter. Les difficultés rencontrées pour la synthèse d'un cristal de pureté électronique d'une part et l'incorporation des dopants [5] d'autre part, freinent effectivement l'engouement pour ce matériau. Le carbure de silicium existant par ailleurs dans différents polytypes, l'inclusion de formes cristallographiques inopportunes fut longtemps un obstacle majeur à l'obtention de couches monocristallines de qualité satisfaisante pour une exploitation dans l'industrie et la recherche fondamentale. Si des progrès substantiels ont été récemment accomplis dans le processus d'élaboration des structures hexagonales 4H et 6H, la production de la phase cubique 3C est encore difficilement maîtrisée.

A terme, pour exploiter pleinement le potentiel de SiC, il est impératif d'identifier les défauts structuraux générés durant la phase de croissance ou lors des étapes subséquentes nécessaires à la fabrication des composants électroniques (implantation ionique, irradiation, gravure, ...). Ceux-ci peuvent effectivement modifier sensiblement les propriétés électriques du matériau en piégeant des porteurs libres, en influant sur les taux de génération et de recombinaison de ces derniers, en réduisant leur temps de vie ou encore en agissant comme des centres diffusants pour limiter leur mobilité. La caractérisation de ces défauts est, en outre, indispensable pour simuler et évaluer l'évolution de SiC sous rayonnement. De fait, une meilleure compréhension des effets d'irradiation est inévitable avant toute utilisation de ce matériau, aussi bien dans le domaine électronique, afin de mieux contrôler le dopage par implantation ionique que dans le domaine nucléaire, pour s'assurer de sa bonne tenue mécanique sous irradiation (neutrons, produits de fission, gamma, ...). Ces applications potentielles nécessitent, en sus, de connaître l'évolution sous recuit des défauts. Un traitement thermique est effectivement nécessaire après l'injection des dopants en microélectronique afin de recouvrer la conductivité électrique du cristal et les utilisations du carbure de silicium dans les centrales nucléaires de prochaine génération le soumettront à des températures élevées.

La présence de sites inéquivalents au sein des différents polytypes du SiC, alliée à la nature binaire du composé, implique l'existence d'une grande variété de défauts ponctuels pouvant être caractérisés par les techniques conventionnelles de spectroscopie électrique (DLTS, effet Hall, ...), optique (photoluminescence, Raman, ...) et magnétique (RPE, RMN, ...). Néanmoins, en dépit du nombre toujours croissant d'études expérimentales réalisées dans les structures hexagonales et dans une mesure bien moindre, dans la phase cubique, l'inventaire des espèces identifiées de façon non équivoque est encore relativement succinct.

Ce travail de thèse, réalisé au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) à l'Ecole Polytechnique, s'inscrit dans le cadre du CPR ISMIR (Contrat Programme de Recherche sur les ISolants : Modélisation de l'IRradiation), achevé fin 2006, dont l'objectif était de modéliser le comportement en réacteur du carbure de silicium pour acquérir des données fondamentales sur les effets d'irradiation dans ce matériau (seuils de déplacement des éléments, énergies de formation et de migration des défauts, ...). La structure cristallographique cubique étant, à priori, celle dont les propriétés se prêtent le mieux à l'application *réacteurs du futur* [6], nous caractérisons essentiellement des monocristaux de 3C-SiC. Ceux-ci sont néanmoins très différents de ceux qui seront réellement employés au sein des centrales électronucléaires car le type d'expériences qu'il nous faut mener nécessite l'utilisation d'échantillons ayant à la fois une haute qualité structurale et une grande pureté cristalline.

Bien que nous élargissions notre étude au domaine des ions peu massifs, nous traitons majoritairement des effets d'irradiation induits par des électrons dans la gamme du MeV. En raison de la faible énergie transférée par ce type de projectile aux atomes de la cible, le rôle joué par les processus de cascades dans la formation des défauts ponctuels est négligeable. Ces derniers sont alors générés de façon isolée dans un grand volume de matériau. Une telle distribution spatiale est propice à la résonance paramagnétique électronique (RPE). Cet outil spectroscopique spécifiquement sensible aux espèces ayant au moins un électron célibataire ou non apparié sur leur couche de valence fournit de précieuses informations quant à leur configuration atomique, leur état de charge et permet une estimation aisée de leur concentration dans l'échantillon analysé.

Aussi, l'utilisation conjointe de plusieurs techniques expérimentales est généralement privilégiée pour acquérir rapidement et dans des conditions opératoires similaires, différentes propriétés d'un même défaut. Nous choisissons donc d'associer à la RPE, la photoluminescence à basse température (LTPL). Cette dernière, particulièrement simple d'emploi et non destructive, permet l'analyse des défauts structuraux et la détection des inhomogénéités spatiales des propriétés électriques tels que le dopage et la durée de vie des porteurs. Elle peut, en outre, révéler la présence de contraintes inhomogènes d'ordre mécanique au sein du réseau cristallin.

Le présent manuscrit est articulé comme suit :

- Le premier chapitre propose, tout d'abord, un bref historique du carbure de silicium puis expose quelques-unes de ses propriétés physiques lui conférant des qualités remarquables pour des applications en milieu hostile. Nous dressons enfin le bilan des principaux résultats de l'étude des défauts ponctuels entreprise dans ce matériau depuis plusieurs décennies d'intense activité scientifique en tentant de corréler les données théoriques et expérimentales obtenues.
- Les outils expérimentaux employés pour générer tout d'abord et caractériser ensuite les défauts ponctuels dans le 3C-SiC sont exposés dans le second chapitre. L'accent est porté sur la conception de notre dispositif de photoluminescence à basse température permettant, en outre, d'effectuer des mesures *in situ* en bout d'une des lignes de faisceau de l'accélérateur Van de Graaff d'électrons du LSI. Nous évoquons également les évolutions apportées sur le spectromètre de résonance paramagnétique électronique de notre laboratoire pour pouvoir réaliser des mesures sous éclairage.
- Le troisième chapitre concerne la caractérisation approfondie de nos matériaux bruts de croissance. Cette étude préliminaire est primordiale pour nous permettre de différencier, par la suite, les défauts ponctuels natifs de ceux induits par irradiation.

- L’étude des effets d’irradiation dans le carbure de silicium fait précisément l’objet du quatrième chapitre. Différents types de projectiles incidents (e^- , H^+ , C^+) dans des conditions opératoires variées sont alors utilisés. Nous apportons, par ailleurs, notre contribution à l’estimation de l’énergie seuil de déplacement dans le sous-réseau silicium de ce semiconducteur dont l’attribution fait, depuis fort longtemps, l’objet d’un débat passionné parmi la communauté du SiC. Nous proposons également une expérience de résonance paramagnétique électronique sous éclairage dont la littérature ne rapporte encore aucun résultat dans le polytype cubique.
- L’influence d’un traitement thermique sur l’évolution des défauts ponctuels fait l’objet d’un cinquième chapitre. Nous investiguons, pour ce faire, un large domaine de température compris entre 10 et 1500 K environ. Nous tâchons enfin d’expliciter la nature du centre D_1 , imputable au défaut le plus abondamment étudié dans SiC puisqu’il persiste au-delà de la température nominale de fonctionnement des réacteurs nucléaires de quatrième génération pour lequel SiC est en partie destiné.

Chapitre 1

Généralités sur SiC

1.1 Introduction

Ce chapitre introductif se propose d'établir un bilan sur l'état des connaissances dans le carbure de silicium. Nous présenterons, dans une première partie, un bref historique de ce semiconducteur avant de décrire quelques unes de ses propriétés structurales, physiques et électroniques qui lui confèrent des aptitudes remarquables pour des utilisations très diversifiées en environnement sévère. Nous expliciterons ensuite les différentes techniques de croissance employées pour l'élaboration de ce matériau et évoquerons enfin les principaux champs d'applications du SiC, pour une utilisation à court terme dans les domaines de la microélectronique et du nucléaire.

Dans un second temps, nous traiterons des défauts ponctuels induits par irradiation dans le carbure de silicium. Un rappel concis sur les interactions des particules chargées avec la matière sera tout d'abord proposé. Nous introduirons ensuite les principales notions et grandeurs susceptibles d'être utilisées pour l'exploitation puis l'interprétation future de nos résultats.

Dans une troisième et dernière partie, nous dresserons le bilan des travaux expérimentaux entrepris au cours de plusieurs décennies d'intenses recherches dans le SiC en tentant de corréler les résultats expérimentaux obtenus avec ceux acquis au moyen de différents modèles. Pour des raisons de concision, le propos sera limité à quelques techniques ayant apporté une contribution majeure à l'identification des défauts ponctuels d'irradiation.

1.2 Historique

Sur Terre, le carbure de silicium n'a quasiment pas d'existence naturelle. C'est un matériau artificiel essentiellement synthétisé pour les besoins de la technologie. Il est néanmoins connu en gemmologie sous le nom de *moissanite* en l'hommage au prix Nobel français Ferdinand H. Moissan (Fig. 1.1) qui, en 1905, le découvre le premier à l'état naturel dans un fragment de météorite tombée en Arizona [7]. SiC est toutefois observé dès 1824 par le scientifique suédois Jöns J. Berzelius (Fig. 1.1) alors qu'il tente d'obtenir artificiellement du diamant [8]. La production industrielle du carbure de silicium sous forme de poudre abrasive, appelé *carborundum*, débute en Pennsylvanie à partir de 1891 grâce au procédé d'Eugène G. Acheson [9]. Aussi, pendant de nombreuses années, les applications de SiC se limitent-elles à l'exploitation de ses propriétés mécaniques exceptionnelles ainsi que de sa résistance à la température et aux agents chimiques corrosifs pour la réalisation de céramiques de revêtement.

Dès 1907, l'ingénieur Henri J. Round remarque les propriétés électroluminescentes de SiC [10]. Toutefois, les recherches visant à la mise au point d'une future filière électronique SiC ne s'accroissent véritablement que dans le courant des années 1950 sous l'impulsion des groupes militaires et spatiaux. Elles ont clairement pour objectif de répondre à une demande stratégique de nouveaux composants, pour la réalisation desquels les technologies classiques du silicium (Si) et de l'arséniure de gallium (GaAs) ne sont plus exploitables. Le besoin de réaliser des composants à base



FIG. 1.1 – Les découvreurs de SiC : J. J. Berzelius (à gauche) et F. H. Moissan (à droite).

de SiC conduit, très rapidement, de nombreux utilisateurs potentiels à intensifier leurs efforts pour essayer de produire des substrats de qualité satisfaisante. C'est Joseph A. Lely qui propose, en 1955, la première méthode de croissance de monocristaux de SiC de pureté électronique [11]. Néanmoins, le manque de reproductibilité du procédé, la taille réduite des cristaux obtenus et l'impossibilité de contrôler efficacement le dopage résiduel limitent fortement les possibilités d'applications. Des progrès réellement significatifs ne sont réalisés qu'à partir de 1978. L'idée initiale est simple et le mérite de sa mise en œuvre en revient à Yu. M. Tairov et V. F. Tsvetkov [12]. Ces auteurs introduisent un germe dans le procédé Lely permettant ainsi l'obtention de substrats de bonne qualité et de taille plus importante. En utilisant cette méthode, dite *méthode de Lely modifiée* (LML), il devient alors possible de faire croître de véritables monocristaux, de façon contrôlée. Depuis, d'autres techniques de croissance, plus performantes, ont été élaborées de sorte que dans le court terme, une production à l'échelle industrielle de composants électroniques basés sur SiC puisse être envisagée.

La communauté scientifique du carbure de silicium conflue aujourd'hui dans de grands colloques périodiques tels l'ICSCRM (International Conferences on Silicon Carbide and Related Materials) et l'ECSCRM (European Conferences on Silicon Carbide and Related Materials). L'explosion du nombre de contributions à l'ICSCRM, depuis 28 à Washington en 1987 jusqu'à plus de 500 à Pittsburgh en 2005, témoigne d'un intérêt toujours croissant pour ce matériau.

1.3 Aspects structuraux

L'appellation *SiC* est un nom générique recouvrant toutes les formes stœchiométriques connues de carbone et de silicium cristallisant en phase solide. En parlant de SiC, on ne fait donc pas référence à une forme cristallographique unique parfaitement identifiée comme pour Si ou GaAs mais à une famille de cristaux : ils sont tous différents mais partagent cependant certaines propriétés physiques fondamentales. Cette multitude de structures constitue l'ensemble des variétés allotropiques ou *polytypes* recensés de SiC. La littérature en rapporte aujourd'hui près de 200 se répartissant dans les géométries cubique, hexagonales et rhomboédriques [13].

Quelle que soit la variété allotropique, chaque atome de silicium se lie à 4 atomes de carbone selon des liaisons sp^3 pour former des tétraèdres au sein desquels un atome de carbone est entouré de 4 atomes de silicium (Fig. 1.2). L'environnement des atomes vis à vis de leurs premiers voisins est donc identique dans toute la structure cristalline de SiC. Les tétraèdres sont arrangés de telle sorte que les atomes se situent dans des plans parallèles contenant des noeuds d'hexagones réguliers. Les polytypes diffèrent alors seulement par une séquence et une période d'empilement de ces plans ou *bicouches silicium-carbone*.

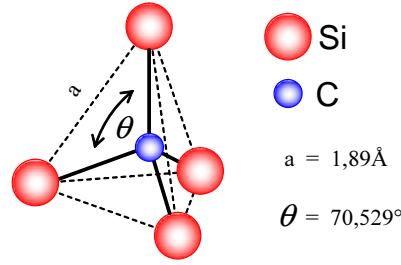


FIG. 1.2 – Environnement tétraédrique d'un atome de carbone entouré de ses plus proches voisins.

En notation de Ramsdell [14], on nomme le polytype $nX\text{-SiC}$ où n désigne la période élémentaire constituant le cristal et X la structure cristallographique : C pour cubique, H pour hexagonale et R pour rhomboédrique. L'unique forme cubique, aussi appelée β , est à faces centrées. Les phases rhomboédriques et hexagonales sont regroupées sous le nom générique α . La structure du polytype 2H est de type wurtzite tandis que celle de 3C-SiC tient à celui de la blende de zinc. Les autres variétés cristallines mêlent les structures précitées, les plus populaires étant 4H et 6H-SiC. La représentation dans le plan $(11\bar{2}0)$, perpendiculaire au plan des bicouches (Fig. 1.3), permet de visualiser aisément les trois types de position des atomes Si et C notés arbitrairement A, B et C pour quelques polytypes parmi les plus courants. Elle est très usitée car elle schématise précisément les séquences de superposition de chacun d'eux.

Une autre notation, celle de Jagodzinski [15], caractérise la séquence d'empilement par l'environnement hexagonal (h) ou cubique (k) des atomes. Comme mentionné plus haut, la sphère de coordination délimitée par les atomes plus proches voisins de Si et C est identique en site hexagonal ou cubique. Par contre, l'environnement formé par les atomes seconds voisins, ou au-delà, peut être différent. Ainsi, dans 6H-SiC, il existe un site hexagonal et deux sites cubiques notés k_1 et k_2 . En principe, une correspondance entre les variétés allotropiques et le nombre de sites non équivalents peut être établie (Tab. 1.1).

A partir de la nomenclature proposée par Jagodzinski, il est possible de calculer le pourcentage d'hexagonalité. Une relation linéaire le lie, effectivement, à la valeur de bande interdite (gap) [16] de sorte que 0, 33, 40, 50 et 100 % soit respectivement affectés à 3C, 6H, 15R, 4H et 2H-SiC¹. Ainsi, par exemple, dans 6H-SiC, 33 % des atomes Si et C sont dans des sites hexagonaux et 66 % dans des sites cubiques.

Notation de Ramsdell	Notation ABC	Notation de Jagodzinski	Hexagonalité (%)	Nombre de sites non équivalents
3C	ABC	k	0	1
2H	AB	h	100	1
4H	ABCB	hk	50	2
6H	ABCACB	hkk	33	3

TAB. 1.1 – Notations et hexagonalité des polytypes de SiC avec leur nombre correspondant de sites non équivalents.

¹Règle valable jusqu'à 50% d'hexagonalité.

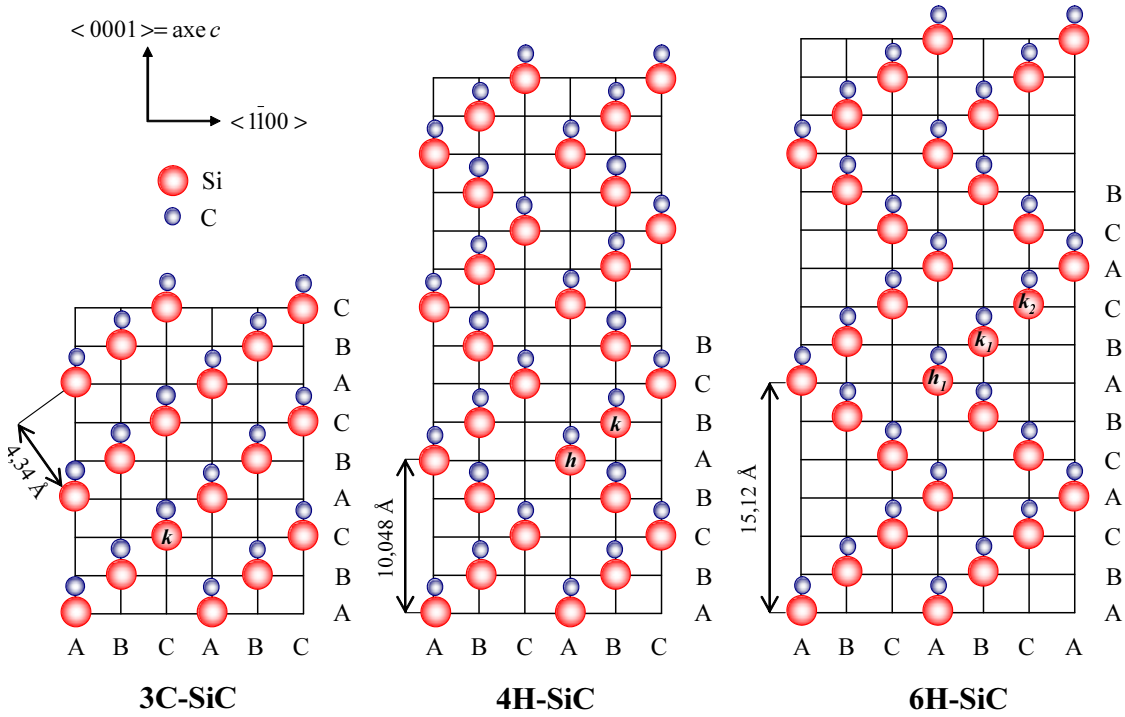


FIG. 1.3 – Représentation dans le plan (11 $\bar{2}$ 0) du motif de base des polytypes 3C, 4H et 6H-SiC.

1.3.1 Propriétés physiques et électroniques du SiC

1.3.2 Propriétés physiques

La nature des liaisons Si-C est essentiellement covalente avec une contribution ionique de 12 % [17]. En effet, le carbone est légèrement polarisé négativement. L'ionicté peut être mise en évidence par la piézoélectricité. Le SiC étant un composé polaire, la constante de couplage piézoélectrique est relativement importante.

Le carbure de silicium fait partie des matériaux réfractaires à grand gap. De ce fait, il est très peu influencé par la température et peut *opérer* au-delà de 500 °C alors que le silicium reste limité à 300 °C. Il ne fond pas en-dessous de 35 atmosphères [17] mais se sublime à haute température. Bozack *et al.* [18] ont étudié les décompositions de surface selon la température de recuit et observent un enrichissement de la surface en carbone dès 800 °C.

Une excellente conductivité thermique caractérise le carbure de silicium. Proche de celle du cuivre, elle vaut quatre fois celle du silicium ce qui permet, par exemple, une évacuation rapide de la chaleur produite dans un dispositif. De plus, SiC est chimiquement inerte, seules quelques bases concentrées portées à haute température, tel que KOH en fusion, peuvent l'attaquer. Il est peu sensible aux radiations et possède une dureté trois fois supérieure à celle du silicium.

La mobilité relativement restreinte des porteurs de charge présente un inconvénient évident pour les applications à la microélectronique. En revanche, les valeurs assez élevées de champ de claquage et de vitesse de dérive limite des électrons sont à l'avantage du carbure de silicium. Au vu de ces arguments, la miniaturisation des composants en SiC devrait se dérouler correctement. Employé dans des microstructures, il pourrait donc rapidement occuper une place prépondérante dans l'aéronautique, l'aérospatiale, les industries nucléaire et automobile.

1.3.3 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques du SiC sont fortement liées au polytype et spécialement à la structure de bande. Toutes ses variétés allotropiques sont des matériaux à bande indirecte de sorte que les transitions de la bande de valence à la bande de conduction soient accompagnées d'un changement de vecteur d'onde et donc de pertes énergétiques par émission de phonons. Ceci n'en fait pas un bon candidat pour les applications optroniques. Par contre, SiC est largement utilisé comme support pour la croissance de GaN pour diodes électroluminescentes.

La structure de bande est fortement dépendante de la maille cristalline. La Fig. 1.4 montre que pour le 3C-SiC, le minimum de la bande de conduction se situe autour du point X tandis qu'il est au voisinage du point M pour le polytype 4H et, plus généralement, pour les structures hexagonales [19].

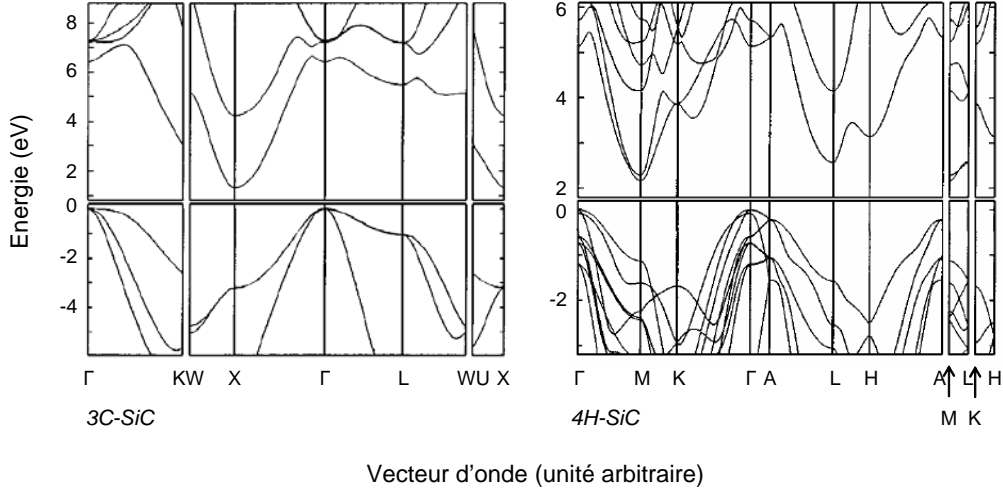


FIG. 1.4 – Structures de bandes des polytypes 3C et 4H-SiC calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale [19].

De façon rigoureuse, la bande interdite est dépendante de la température considérée. Ainsi existe-t-il une faible variation de la bande interdite E_g avec la température T . L'équation de Goldberg *et al.* [20], déduite de l'expérience, en donne une expression pour le 3C-SiC :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{6,0 \times 10^{-4} T^2}{(T + 1200)} \quad (1.1)$$

avec $E_g(0) = 2,396$ eV. La valeur du gap diminue donc lorsque la température augmente.

Les densités d'état, quant à elles, sont liées à la masse effective des porteurs dans le matériau et donc à la structure de bande. La masse effective m^* est inversement proportionnelle à la courbure de bande :

$$m^* = \frac{1}{\left(\partial^2 E / \partial k^2\right)} \quad (1.2)$$

E étant l'énergie de l'électron dans la bande de conduction et k , le vecteur d'onde.

Les masses effectives sont différentes suivant la direction considérée de sorte qu'il faille, en toute rigueur, introduire un tenseur de masse effective. En pratique, seules les masses transverses et longitudinales sont utilisées. Une expérience de résonance cyclotronique permet d'accéder à la forme des surfaces d'énergie des bandes de conduction et de valence, près des limites de bande, ce qui revient à déterminer le tenseur de masse effective. Il est alors possible de déterminer les densités d'état dans la bande de conduction $n_C(T)$ et dans la bande de valence $n_V(T)$:

$$n_C(T) = 2M_C \left(\frac{2\pi m_{de} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \text{ et } n_V(T) = 2 \left(\frac{2\pi m_{de} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.3)$$

M_C étant le nombre de minima dans la bande de conduction et m_{de} , la *masse effective de densité d'états*.

La masse effective des trous est encore mal connue dans le SiC. On l'estime toutefois voisine de la masse de l'électron libre. De ces valeurs de masses effectives et de densités d'état, la concentration en porteurs intrinsèques $n_i(T)$ peut être déduite :

$$n_i(T) = \sqrt{n_C(T)n_V(T)} \exp \left(-\frac{E_g(T)}{2k_B T} \right) \quad (1.4)$$

En adoptant la valeur de masse effective de densité d'état déterminée récemment par mesure de résonance cyclotronique [21], la concentration intrinsèque de 3C-SiC peut alors être obtenue en fonction de la température. Pour un dopage équivalent, la température intrinsèque² du carbure de silicium est plus élevée que celle du silicium. Ceci explique que les températures de fonctionnement des dispositifs sur SiC soient bien supérieures que sur Si.

1.3.4 Comparaison du SiC avec d'autres semiconducteurs

Il est intéressant de comparer les propriétés du SiC avec celles d'autres semiconducteurs à grand gap (Tab. 1.2). Le fait que SiC surclasse Si pour les applications en environnement sévère, apparaît évident à presque tous les stades. La question de l'intérêt du carbure de silicium par rapport au diamant reste toutefois posée puisque ce dernier est, sur de nombreux points, supérieur à tous les polytypes. Le choix du SiC repose tout simplement sur le fait que la technologie permettant d'obtenir de grandes surfaces de diamant monocristallin est balbutiante [22] tandis que celle du SiC est déjà plus mature [23, 24].

1.4 Procédés d'élaboration

Les protocoles expérimentaux pour obtenir du SiC sont variés mais plus ou moins maîtrisés. Un descriptif concis des principaux procédés d'élaboration employés est à présent proposé.

1.4.1 SiC massif monocristallin

1.4.1.1 Méthode de Lely

Le processus mis au point par Lely en 1955 [37] permet d'obtenir du SiC monocristallin par sublimation de SiC polycristallin. En effet, si le carbure de silicium ne fond pas à pression atmosphérique, il se sublime néanmoins aux alentours de 2000 °C. La chambre de croissance est constituée d'un tube en graphite poreux entouré de la charge de SiC polycristallin. Cette dernière est chauffée à 2500 °C sous atmosphère d'argon et se retrouve en phase vapeur saturante. Les vapeurs de SiC diffusent alors vers la zone froide et se condensent sur la paroi. Les inconvénients principaux de cette méthode sont la taille très faible des cristaux obtenus ainsi que l'apparition conjointe de plusieurs variétés allotropiques.

1.4.1.2 Méthode de Lely modifiée

Beaucoup d'améliorations ont été apportées afin d'optimiser le protocole de Lely [38–41]. Ainsi, Tairov et Tsvetkov [12, 42] accomplissent en 1978 une avancée majeure en introduisant un germe de SiC monocristallin dans la chambre de croissance. Les vapeurs ne se condensent plus alors

²Aux températures élevées, la densité d'électrons (resp. trous) $n_{th}(T)$ créés par l'agitation thermique devient non négligeable devant le nombre d'atomes donneurs (resp. accepteurs) N . La densité des électrons de conduction (resp. trous de valence) $n(T)=N+n_{th}(T)$ en est ainsi affectée. L'égalité entre $n_{th}(T)$ et N est atteinte à la *température intrinsèque* du semiconducteur considéré.

Propriétés	Si	GaAs	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	2H-GaN	Diamant
Gap à 300K (eV)	1,11	1,43	2,36	3,26	3,02	3,39	5,45
Paramètre de maille (Å)	5,43	5,65	a=4,36	a=3,08 c=10,08	a=3,08 c=15,12	a=3,19 c=5,18	3,56
Densité	2,328	5,32	3,210	3,211	3,210	6,150	3,515
Temp. max. d'opération (°C)	600	760	1200	1720	1580	1930	2800
Température de fusion (°C)	1420	1238	2830	2830	2830	>2500	4000
Vitesse de dérive des électrons (10 ⁴ m/s)	1000	800	2500	2000	2000	1500	2700
Mobilité des électrons (10 ⁻⁴ m ² /V.s)	1100	6000	1000	800	370	900	2200
Champ de claquage (10 ⁸ V/m)	0,3	0,3	1	2,2	2,5	3,3	10
Conductivité thermique (W/m.K)	150	54	360	370	490	130	2000
Constante diélectrique	11,8	12,8	9,72	9,7	9,66	9	5,5

TAB. 1.2 – Propriétés de quelques semiconducteurs à grand gap [20, 25–36]. Si et GaAs sont inclus pour comparaison.

de manière aléatoire sur la paroi en graphite mais sur le germe refroidi qui conditionne, par là même, une orientation préférentielle tout au long de la nucléation. En imposant un gradient de température à l'intérieur du réacteur, on constate une amélioration de la qualité des cristaux.

L'obtention de lingots de 20 mm de long et 100 mm de diamètre pour les polytypes 4H ou 6H, à des vitesses tout à fait acceptables de 4 mm/h est alors possible. Cependant, il est à noter que la présence inopportune d'impuretés dans l'enceinte de croissance influence grandement la qualité du matériau élaboré. Non seulement, elles affectent les phénomènes de transport dans SiC mais elles favorisent également l'apparition de défauts dans le volume du semiconducteur. Ce sont principalement des macrodéfauts, appelés *micropipes*, formés de canaux où l'air peut pénétrer. Ces derniers peuvent engendrer des zones de claquage si des tensions trop élevées sont appliquées.

Parce qu'elle a lieu à haute température, la sublimation ne permet guère l'obtention de la phase 3C qui est, de loin, la moins stable de toutes les variétés allotropiques les plus communes [43]. En effet, la vitesse de dépôt ainsi que la stoechiométrie (sublimation préférentielle de Si) pâtissent de l'abaissement de la température, rendant vaine toute tentative. Dans ce cas, il est préférable d'élaborer des couches minces par épitaxie.

Actuellement, beaucoup d'équipes étudient l'optimisation de la méthode de Lely modifiée. Les plus actives sont localisées à Kyoto (Japon) [44], Linköping (Suède) [45, 46], Erlangen (Allemagne) [47, 48] ou encore à Grenoble (France) [49, 50].

1.4.2 Couches minces de SiC sur substrat Si

Le coût extrêmement élevé des substrats SiC obtenus par sublimation, ainsi que leur relative fragilité, font qu'il est plus judicieux de travailler sur couches minces. La meilleure alternative proposée actuellement est l'intégration sur substrat Si. Elle rencontre néanmoins bon nombre d'inconvénients essentiellement imputables aux paramètres physiques des deux matériaux tels que les différences des paramètres de maille et des coefficients de dilatation thermique.

Pour ce faire, l'épitaxie semble être la méthode la plus adaptée. Il s'agit de l'élaboration d'un dépôt monocristallin sur un substrat lui-même monocristallin ayant l'orientation désirée. Cette

méthode permet de mieux contrôler le dopage³ et de limiter la création de défauts de structure. En revanche, la vitesse d'élaboration chute à quelques $\mu\text{m/h}$. Divers procédés existent dont les principaux sont à présent exposés.

1.4.2.1 Épitaxie par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La croissance épitaxiale obtenue par dépôt chimique en phase vapeur utilise la pyrolyse à haute température [51, 52] des précurseurs gazeux sur le substrat chauffé. Pour le SiC, du silane et un alcane (propane, méthane, ...) sont dilués dans un flux porteur d'hydrogène. La croissance s'effectue à une température comprise entre 1400 °C et 1600 °C.

Cette technique conduit à l'obtention d'une couche épitaxiée sans inclusion de polytypes parasites. La vitesse de croissance est de 2 à 5 $\mu\text{m/h}$. L'épitaxie en phase vapeur (VPE), aussi appelée *épitaxie par sublimation* [53], de même que la méthode de dépôt chimique en phase vapeur à haute température (HTCVD) permettent d'augmenter la vitesse de croissance. Cette dernière technique semble par ailleurs être la meilleure pour obtenir, de façon rapide, des épitaxies épaisses et de qualité comparable aux couches élaborées par la technique CVD classique.

Une désorientation du cristal (par rapport à [0001] pour les polytypes hexagonaux et à [100] pour la structure cubique) est recommandée pour avoir une couche de bonne qualité cristalline [54] et une vitesse de croissance importante. Les angles typiques utilisés sont 8 ° pour le polytype 4H, 3,5 ° pour le 6H et 3,5 ° pour la variété 3C.

Le problème majeur rencontré au cours de l'hétéroépitaxie est celui du désaccord de maille entre le substrat et la couche. D'après les valeurs consignées dans le Tab. 1.3, il est de l'ordre de 20 %. Ceci induit des contraintes intrinsèques lors de la croissance jusqu'à une certaine épaisseur, appelée *épaisseur critique* pour laquelle les couches sont dites *pseudomorphiques*. Passée cette profondeur limite, la couche relaxe une partie ou la totalité de ses contraintes en formant des dislocations au niveau de l'interface.

Un autre inconvénient qui apparaît au cours de l'épitaxie est celui de la différence de coefficient de dilatation thermique des deux matériaux qui est à l'origine d'autres contraintes dites *thermoélastiques*. En effet, au cours du refroidissement, le matériau possédant le coefficient le plus élevé, en l'occurrence SiC, se rétracte davantage que le substrat, créant ainsi une déformation de la structure pouvant aller jusqu'à l'apparition de dislocations voire au décollement du film.

CREE [55] est actuellement l'entreprise la plus avancée aussi bien commercialement que technologiquement pour la croissance des polytypes hexagonaux. La firme japonaise HOYA [56] constitue la référence pour l'élaboration de couches de 3C-SiC sur substrat Si de plusieurs centaines de μm d'épaisseur et faiblement dopées en impuretés. La France n'est pas en reste dans le domaine, puisque NOVASiC [57], en association avec le CRHEA [58], obtient d'excellents résultats pour les structures hexagonales et cubique.

1.4.2.2 Épitaxie en phase liquide (LPE)

Bien que le SiC ne puisse être en phase liquide à pression atmosphérique, on peut obtenir des solutions saturées grâce à des solvants comme le silicium ou certains métaux [42, 59]. Cette technique permet de résoudre les problèmes liés au différentiel de paramètres cristallins et à l'écart de coefficient de dilatation thermique [60]. Le principe de la technique consiste, dans un premier temps, en le dépôt d'une couche monocristalline de SiC sur un substrat Si. Dans un second temps, cette couche est utilisée comme creuset-germe et le Si du substrat fondu comme source de silicium. La conversion se fait alors par apport de carbone par décomposition de propane et croissance de SiC à partir de l'interface SiC/Si. Cette technique supprime du même coup les problèmes de contrainte thermique et de désaccord de maille. Enfin, les températures nécessaires pour la croissance LPE d'un monocristal sont inférieures de 300 ° environ à celles visitées pour l'épitaxie CVD.

³Le dopage résiduel est diminué d'un facteur 100, par rapport à la méthode LML.

1.4.2.3 Épitaxie par jet moléculaire (MBE)

Cette réaction, dont le premier essai a été initié en 1969 [61], a lieu sous ultra vide. Les précurseurs solides sont placés dans des creusets eux-mêmes disposés dans des réceptacles munis d'une faible ouverture. Aussi, lorsque l'on chauffe les différents creusets, il en émane des vapeurs sous forme de jets moléculaires dirigés vers le substrat cible.

Certains éléments comme le carbone et le phosphore, difficile à sublimer, font l'objet d'installations particulières comme la GS-MBE (Gaz Source) ou la MO-MBE (Metal-Organic).

La MBE présente l'avantage de pouvoir modifier facilement et précisément les débits gazeux. Aussi, peut-on constater, *in situ*, les modifications apportées grâce à l'ultra vide, aussi bien au niveau de la composition des couches (diffraction RHEED) que des vitesses de croissance (ellipsométrie, ...). Ces dernières, particulièrement faibles⁴ permettent de contrôler la croissance quasiment à l'échelle de la couche atomique. De plus, les températures de dépôt sont bien inférieures à celle des autres techniques⁵.

Toutefois, la mise en œuvre d'un tel procédé reste lourde, principalement à cause de l'ultravide et, si l'on ajoute les vitesses de dépôt très réduites, il apparaît évident que cette technique n'est pas adaptée au monde industriel.

1.4.3 Le dopage du carbure de silicium

Les propriétés des semiconducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ceux-ci peuvent être des électrons ou des trous. Le dopage d'un matériau consiste en l'introduction, dans sa matrice, d'atomes étrangers. Ces derniers se substituent alors à certains atomes initiaux et introduisent davantage d'électrons ou de trous modifiant les propriétés électriques et optiques des semiconducteurs. De fait, l'incorporation de telles impuretés influe sur la position du niveau de Fermi (E_F), localisé précisément au milieu de la bande interdite dans le cas d'un semiconducteur intrinsèque. La Fig. 1.5 illustre la variation de E_F dans 3C-SiC en fonction de la température pour différentes concentrations de porteurs de type n (donneurs) et p (accepteurs). Le niveau de Fermi est un paramètre important car l'état de charge des défauts d'un semiconducteur peut changer en fonction de la position de E_F dans le gap. A basse température, le niveau de Fermi se trouve près de la bande de conduction pour les matériaux dopés avec des impuretés de type donneur (resp. accepteur) peu profondes. Lorsque la température augmente, les porteurs intrinsèques deviennent dominants et E_F évolue vers le milieu de la bande interdite. Pour des concentrations de porteurs supérieures à 10^{19} cm^{-3} , le niveau de Fermi reste bloqué sur le niveau donneur (resp. accepteur).

1.4.3.1 Dopage *in situ*

L'incorporation des dopants tels que l'azote, de type n , l'aluminium ou le bore, de type p , est possible durant la phase d'élaboration du matériau (croissance du substrat et des épitaxies). Elle permet d'obtenir une couche dopée d'épaisseur et de dopage désormais fiables. Le mécanisme du contrôle du dopage avec le rapport Si/C en CVD confère une bonne activation des impuretés intégrées à la matrice cristalline. On considère ainsi que 100% des impuretés introduites sont électriquement actives. L'aluminium s'incorpore à la matrice cristalline en site silicium et l'azote en site carbone [62]. Les énergies d'ionisation déterminées à partir du maximum de la bande de valence (resp. du minimum de la bande de conduction) pour les principales impuretés acceptrices (resp. donneuses) incorporées dans SiC sont reportées dans le Tab. 1.3.

⁴Typiquement quelques centaines de nm/h.

⁵Entre 500 et 1000 °C.

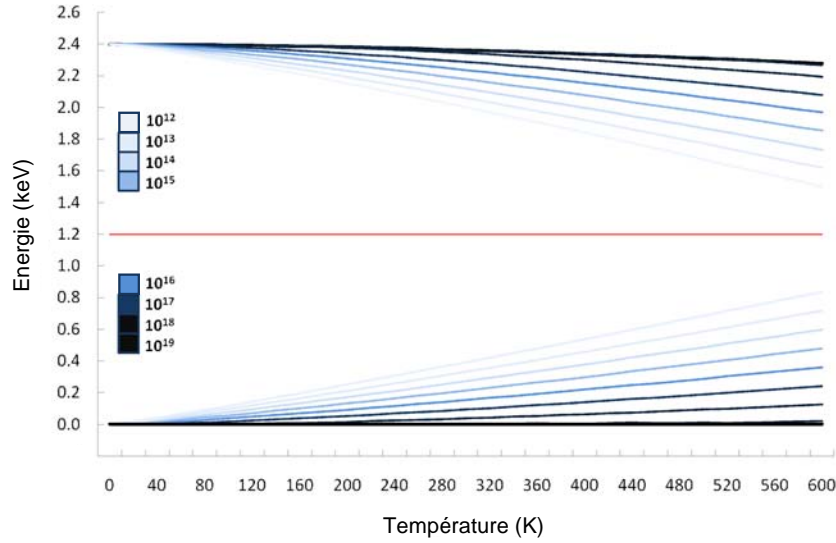


FIG. 1.5 – Position du niveau de Fermi dans 3C-SiC tracée en bleu en fonction de la température pour différentes concentrations (en cm^{-3}) de porteurs de type n et p .

Impuretés	3C	4H		6H		15R	
	k	h	k	h	k	h	k
N (n)	56,5	66	124	100	155	64	112
P (n)	-	53	93	80	110	-	-
Al(p)	260	191	191	239	249	206	221
B (p)	735	647	647	69	723	666	700
Ga(p)	343	-	-	317	333	282	305

TAB. 1.3 – Énergie d'ionisation (en meV) des impuretés dopantes pour différents polytypes de SiC [63–68].

1.4.3.2 Dopage localisé par diffusion

L'obtention de couches dopées par diffusion est très difficile dans le SiC. Les coefficients de diffusion des impuretés dopantes sont très faibles et requièrent des températures et des durées dissuasives. Les coefficients de diffusion de l'aluminium et du bore sont respectivement de $6 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $8 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 1700°C [69]. Des études récentes donnent une valeur de $2,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le bore à 2050°C [70].

1.4.3.3 Dopage localisé par implantation ionique

L'implantation ionique est la technique privilégiée pour l'obtention de dopages localisés [67, 71]. Toutefois, faute de diffusion possible, le principal inconvénient de ce procédé est le domaine réduit des profondeurs de dopage possibles. De plus, l'endommagement du matériau par l'implantation [72] peut impliquer des modifications locales de la stoechiométrie du SiC et l'altération de sa structure cristalline. Une étape de recuit à haute température est alors nécessaire pour recristalliser le mieux possible le matériau et permettre aux impuretés implantées de migrer vers un site cristallin adéquat afin de devenir, véritablement, des dopants [73].

1.5 Applications du SiC

Les applications du carbure de silicium sont nombreuses et s'inscrivent pour l'essentiel dans deux grands domaines que sont la microélectronique et l'électronucléaire.

1.5.1 Filière de la microélectronique

Le carbure de silicium est un semiconducteur d'avenir pour des applications en microélectronique. Mais pour l'heure, le marché des composants électroniques est dominé, de manière hégémonique, par le silicium. Les qualités exceptionnelles de ce matériau et de son oxyde, la silice (SiO_2), associées à un effort industriel gigantesque sur la technologie silicium et les composants, lui ont permis de couvrir la quasi-totalité des besoins en composants électroniques.

Le carbure de silicium est le seul semiconducteur à grand gap ayant le dioxyde de silicium (SiO_2) pour oxyde natif, similairement au silicium. Or, dans tous les dispositifs réalisés jusqu'à aujourd'hui, c'est le SiO_2 qui sert d'isolant, sans doute à cause de la formation aisée de cet oxyde.

1.5.1.1 Applications *haute température*

La principale grandeur qui caractérise le carbure de silicium est la large bande d'énergie interdite qui limite la création des porteurs intrinsèques n_i thermiquement activés à l'origine des courants de fuite. Nous avons vu précédemment que, comparativement au Si, le SiC possède une faible concentration de n_i . Ainsi, à 300 K pour le polytype 6H, la concentration de porteurs intrinsèques est limitée à $2,9 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ (soit environ un porteur dans un m^3) tandis qu'elle s'élève à plus de $1,4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ pour le silicium. Le courant de fuite des dispositifs reste faible à haute température d'où l'intérêt pour les applications à haute température, notamment, dans le secteur de l'automobile.

1.5.1.2 Applications *haute puissance et haute fréquence*

Le champ électrique critique du SiC est dix fois plus élevé que dans le Si. Cette grandeur désigne un seuil à partir duquel le champ électrique entraîne la multiplication de porteurs par phénomène d'avalanche et donc le claquage du dispositif. Pour une même épaisseur de couche active, le SiC est en mesure de supporter une tension nettement plus élevée que le silicium. De plus, sa conductivité thermique est proche de celle du cuivre ce qui permet une meilleure dissipation d'énergie par le substrat que pour le Si. Ces propriétés font du SiC un candidat idéal pour des applications de puissance (MOSFET, Schottky, ...) [25, 74].

D'autre part, les limitations de puissance sont imposées par la valeur de la bande interdite (qui donne la tension d'avalanche du dispositif) et la conductivité thermique qui confèrent au carbure de silicium tout son intérêt. La vitesse de saturation des porteurs, deux fois supérieure à celle du silicium, laisse envisager la réalisation de composants utilisables dans le domaine des télécommunications.

1.5.2 Filière de l'électronucléaire

Le carbure de silicium est un matériau de choix pour une implication dans les réacteurs nucléaires du futur. Exposons, tout d'abord, les différents concepts de la Génération IV avant d'explicitier le rôle précis auquel SiC est destiné.

1.5.2.1 Réacteurs de quatrième génération

Fondé à l'initiative du Département américain de l'Energie (DoE), le forum international *Génération IV* est une commission de réflexion et de recherche qui compte dix pays membres⁶ auxquels s'est jointe la Commission européenne. Son objectif est d'explorer l'avenir possible de la filière

⁶Afrique du Sud, Argentine, Brésil, Canada, Corée du Nord, Etats-Unis, France, Japon, Royaume-Uni, Suisse.

électronucléaire à l'horizon 2030. Les premiers travaux de ce forum ont permis de sélectionner, parmi d'abondantes pistes technologiques, 6 systèmes (Tab. 1.4) répondant au cahier des charges imposé en terme de durabilité⁷, d'économie, de sûreté et de sécurité⁸.

Acronyme	Signification	Remarques
<i>Réacteur à eau légère</i>		
SCWR	SuperCritical Water cooled Reactor	- Puissance : 1500 MWe
	<i>réacteur refroidi à l'eau supercritique</i>	- Version 1 : neutrons thermiques avec cycle du combustible ouvert
		- Version 2 : neutrons rapides avec cycle fermé.
<i>Réacteur à très haute température refroidi au gaz</i>		
VHTR	Very High Temperature gas cooled Reactor System	- Puissance : 600 MWe
	<i>réacteur thermique à caloporteur gaz à très haute température</i>	Neutrons thermiques
		- Devrait opérer à 1000 - 1200 °C
		- Possibilité de brûler du plutonium et certains actinides mineurs.
<i>Réacteurs à neutrons rapides</i>		
SFR	Sodium cooled Fast Reactor system	- Puissance : 150 - 500 MWe
	<i>réacteur rapide à caloporteur sodium</i>	- Evolution des réacteurs EBR-II,
		- Phénix et Super Phénix et Monju.
GFR	Gas cooled Fast Reactor	- Puissance : 288 MWe
	<i>réacteur rapide à caloporteur gaz</i>	- Réacteur refroidi à l'hélium et utilisant une turbine à cycle direct
		- Cycle du combustible fermé
LFR	Lead cooled Fast Reactor system	- Puissance : 120 - 400 MWe
	<i>réacteur rapide à caloporteur plomb</i>	- Réacteur à neutrons rapides refroidi au plomb ou au plomb bismuth
		- Cycle du combustible fermé
<i>Réacteur à sels fondus</i>		
MSR	Molten Salt Reactor system	- Puissance : 1000 MWe
	<i>réacteur à sels fondus</i>	- Neutrons thermiques
		- Cycle du combustible fermé

TAB. 1.4 – Principales caractéristiques des 6 concepts de la Génération IV.

1.5.2.2 Réacteurs à caloporteur gazeux à haute température (GFR et VHTR)

Selon le rapport parlementaire de Christian Bataille [6] intitulé *La durée de vie des centrales nucléaires et les nouveaux type de réacteurs*, datant de 2003, parmi les 6 systèmes réacteurs-combustibles sélectionnés par le forum Génération IV, le projet de réacteur à très haute température refroidi à l'hélium VHTR (Very High Temperature Reactor), d'une puissance de 600 MWe, est probablement celui dont l'avenir est le plus certain en raison de ses applications potentiellement nombreuses. Se situant dans la lignée du réacteur modulaire du type GT-MHR (Gas Turbine Modular Helium Reactor) [75], le VHTR s'en distingue par une température nominale largement supérieure puisque la température du gaz caloporteur devrait atteindre 1000 à 1200 °C contre 800 à 850 °C pour le premier. Le choix du matériau combustible dans les VHTR n'est pas encore arrêté, même si les carbures ou oxycarbures d'uranium semblent aujourd'hui les mieux placés. Le grand atout du VHTR par rapport aux autres concepts de la Génération IV est qu'il permettrait

⁷Réduction draconienne des déchets, en particulier.

⁸Non-prolifération et protection contre le terrorisme.

de produire à la fois de l'électricité et de l'hydrogène. Le VHTR devrait utiliser l'hélium comme réfrigérant, la température du gaz en sortie de cuve du réacteur atteignant 1000 à 1200 °C. Un objectif du VHTR est qu'il puisse brûler son combustible avec une efficacité beaucoup plus élevée que les réacteurs actuels. Pour la production d'électricité, les rendements pourraient être supérieurs à 50 %, soit bien meilleurs que les 33 % des réacteurs REP actuels. Les coûts de production devraient alors être tout à fait compétitifs.

Cependant, la température de fonctionnement élevée du VHTR pose un certain nombre de problèmes parmi lesquels le comportement des matériaux choisis pour le confinement de la matière fissile et le cœur du réacteur qui ne sont pas encore résolus. L'effort de recherche français devrait dès lors se concentrer, dans les années à venir, sur deux autres réacteurs sélectionnés par le forum Génération IV avec un objectif double de réaliser une économie des ressources naturelles et de réduire la production des déchets. Il s'agit de réacteurs à neutrons rapides : le GFR et le SFR (Tab. 1.4). De même que le VHTR, le GFR est un réacteur à caloporteur gaz (probablement hélium), mais sa température de fonctionnement est plus faible (850 à 950 °C). L'avantage du réacteur GFR à neutrons rapides est non seulement de brûler de l'uranium, mais aussi d'incinérer du plutonium et des mélanges de plutonium avec certains actinides mineurs. Dans le plan de développement du GFR, des tests sont prévus aux environs de 2017 sur un REDT (Réacteur d'Etude et de Développement Technologique). Si l'étape GFR/SFR est franchie avec succès, la recherche et développement française pourrait s'orienter vers l'objectif final du développement du VHTR dès lors que des matériaux dont le comportement est satisfaisant à très haute température auront été choisis et élaborés.

1.5.2.3 Confinement de la matière fissile

Le problème technologique majeur à résoudre avant la mise en service de réacteurs à caloporteur gaz est la mise au point de matériaux capables de résister à de hautes températures. Le combustible des réacteurs à caloporteur gaz (GFR et VHTR) pourrait présenter la même configuration que celui des réacteurs à haute température déjà testés avec un conditionnement sous la forme de billes millimétriques agglomérées sous la forme de cylindres insérés ensuite dans les éléments combustibles. Pour les deux types de réacteurs à caloporteur gaz (GFR et VHTR), un tronc commun de recherche et développement s'attache à trouver les matériaux adaptés et à développer les systèmes utilisables à haute température tels que celui des billes millimétriques (Fig. 1.6). Ces dernières, de 0,5 mm de diamètre, présentent plusieurs avantages encore plus appréciables avec les très hautes températures. Chaque particule contient une quantité très réduite de combustible. Leur revêtement comprend une couche pour absorber les gaz des produits de fission mais aussi une barrière résistante assurant leur confinement ainsi que celui des actinides mineurs. Cette forme de conditionnement qui constitue pour l'heure un modèle parmi tant d'autres a déjà été testée avec succès dans d'autres types de réacteurs.

D'autres structures pourraient éventuellement être utilisées pour confiner le combustible afin de l'extraire plus aisément de sa matrice après utilisation en réacteur. Une structure en nids d'abeille, à base de composite SiC/SiC, est ainsi envisagée.

Les choix de SiC pour jouer le rôle de barrière isolante se base sur les nombreux atouts de ce matériau :

- Une grande dureté,
- Une très haute conductivité thermique, qui devrait permettre de maintenir une température de fonctionnement du combustible assez basse,
- Une température de fusion élevée (environ 2973 K),
- Une bonne stabilité chimique et notamment une bonne résistance à l'oxydation dans l'air,
- Pas de changement de phase problématique,
- Une faible absorption des neutrons.

Si SiC devrait convenir pour les réacteurs de type GFR, son comportement mécanique à haute température pourrait constituer un obstacle à son éventuelle utilisation dans les VHTR. Les propriétés des composés TiC, TiN et surtout ZrC semblent mieux convenir pour ce type de réacteur, mais ils sont peu connus dans le milieu nucléaire et leur fabrication n'est pas simple.

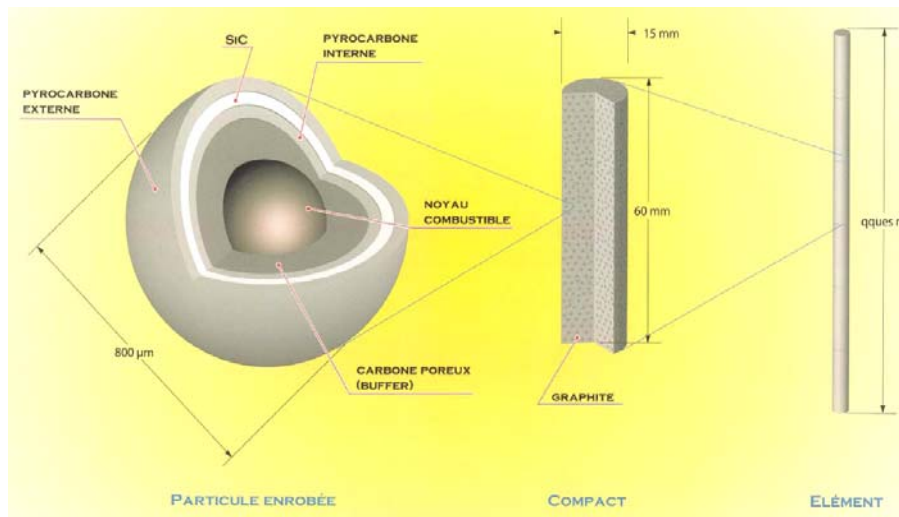


FIG. 1.6 – Schéma de principe d'un élément de combustible à particules.

Pour confirmer le potentiel du SiC, il est impératif de simuler et d'évaluer son comportement en réacteur afin d'obtenir, entre autres, des données fondamentales sur l'effet de l'irradiation dans ce matériau. Plusieurs besoins de recherche et développement paraissent cruciaux. Dans cette optique, le Contrat Pluriannuel de Recherche ISMIR a été signé entre le CEA et le CNRS en 2003. Il a permis l'accomplissement de différents projets de recherche impliquant plusieurs laboratoires français :

- Elaboration d'échantillons en couches minces et monocristaux,
- Calculs *ab initio* des défauts ponctuels dans SiC,
- Gonflement de SiC induit par l'amorphisation : étude par dynamique moléculaire classique,
- Densification des carbures de types ZrC et SiC par des procédés par frittage flash et CIC,
- Défauts d'irradiation dans SiC, effets des impuretés et influences sur les propriétés mécaniques,
- Migration sous irradiation de I, Cs dans SiC
- Plasticité dans α -SiC proche de la transition ductile-fragile,
- Structure et comportement mécanique des fibres de SiC.

La synthèse bientôt achevée des différentes études, dans lequel ce travail s'inscrit, devrait permettre de faire ressortir les problèmes éventuels à surmonter avant l'utilisation finale du carbure de silicium en réacteur.

1.6 Défauts ponctuels dans SiC

Nombre de phénomènes liés à l'irradiation peuvent intervenir dans un semiconducteur lors d'une implantation ionique ou dans les matériaux utilisés dans la structure des réacteurs nucléaires. Les effets d'irradiation résultent des interactions particule-matière qui induisent des dommages pouvant aboutir à la formation d'une microstructure susceptible de modifier considérablement les propriétés du matériau irradié. Ceci peut, éventuellement, se traduire par un durcissement et une fragilisation de sa structure, une augmentation de sa conductivité électrique ou encore par une diminution de sa conductivité thermique. La compréhension des phénomènes mis en jeu est alors indispensable pour concevoir et améliorer les matériaux subissant de telles conditions, tout particulièrement quand il s'agit d'assurer le bon fonctionnement et la sécurité d'une installation nucléaire.

1.6.1 Généralités

Dans le cadre de cette thèse, nous traitons essentiellement le cas des particules chargées et concentrons donc notre réflexion sur l'interaction de celles-ci avec la matière. Le processus d'irradiation impose une étude double, l'une au niveau du projectile, l'autre du point de vue de la cible. Il est nécessaire cependant de comprendre la façon dont l'énergie est déposée dans la matière pour la corréler à l'endommagement induit. Dans un premier temps, nous présentons brièvement les différents types d'interaction auxquels la particule incidente est soumise lors de son passage dans la matière ainsi que les mécanismes d'endommagement générés dans la cible. Dans un second temps, nous discutons du cas particulier des irradiations aux électrons puis aux ions dans SiC qui nous intéressent tout particulièrement pour l'accomplissement de cette étude.

1.6.1.1 Interaction particule chargée - matière

Un projectile énergétique chargé qui pénètre dans un cristal dissipe son énergie en interagissant avec les divers constituants de la matière : noyaux atomiques, électrons liés aux atomes et, dans le cas d'un conducteur, électrons de conduction. Différents types de ralentissement sont en général possibles. Les plus importants sont les collisions nucléaires, c'est-à-dire les chocs élastiques avec les atomes de la cible et les collisions électroniques avec les électrons de la cible.

L'interaction entre la particule incidente et la matière s'effectue donc selon deux mécanismes distincts et la perte d'énergie par unité de longueur, définissant le pouvoir d'arrêt dE/dx , s'écrit sous la forme d'une somme d'une contribution électronique avec une contribution nucléaire :

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{electronique}} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{nucléaire}} \quad (1.5)$$

L'importance relative de ces deux processus de ralentissement, provoquant à terme l'arrêt du projectile dans le matériau si ce dernier est suffisamment épais, dépend fortement de la nature et de l'énergie de la particule incidente. La perte d'énergie causée par l'interaction avec le cortège électronique des noyaux est le phénomène prépondérant pour les particules très énergétiques. Ces interactions sont à l'origine de l'ionisation et de l'excitation des atomes percutés. Si la masse de la particule incidente est très grande devant celle des électrons de la cible, elles correspondent à des transferts énergétiques négligeables. Cependant, du fait de la grande densité d'électrons, la fréquence de ces collisions est très élevée. Au-delà de plusieurs MeV, le ralentissement électronique peut être déterminé théoriquement par la formule de Bethe-Bloch. A des énergies inférieures à 100 keV, il devient très difficile de calculer le pouvoir d'arrêt électronique. Plusieurs formules semi-empiriques ont été proposées. Pour exemple, le modèle le plus souvent utilisé est celui de Ziegler, Biersack et Littmark 'ZBL' [76], implémentée dans le code SRIM (initialement TRIM) [77].

La perte d'énergie due aux collisions élastiques avec les noyaux est, quant à elle, le phénomène majoritaire aux basses énergies. Si les masses des atomes et des particules incidentes sont du même ordre de grandeur, les énergies transférées sont élevées et des déplacements atomiques interviennent. Les collisions nucléaires élastiques, quant à elles, donnent lieu à des changements rapides de direction. En connaissant la forme du potentiel répulsif entre deux atomes, il devient possible de déterminer le pouvoir d'arrêt nucléaire.

1.6.1.2 Cas des irradiations aux électrons

L'interaction entre les électrons et la matière devrait être décrite par des modèles dérivés de la mécanique quantique relativiste en raison de la faible masse des électrons. Elle peut être néanmoins traitée de manière approximative par la mécanique classique avec un traitement relativiste. La Fig. 1.7 illustre le schéma de principe d'une collision élastique binaire dans laquelle E représente l'énergie du projectile incident de masse m . L'énergie transférée T à un atome cible de masse M diffusant avec un angle φ peut s'écrire, en respect des lois de conservation de l'impulsion et de l'énergie dans le référentiel du laboratoire, comme :

$$T = 2 \frac{m}{M} E \left(2 + \frac{E}{mc^2} \right) \cos^2 \varphi \quad (1.6)$$

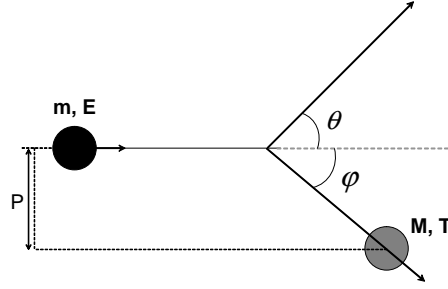


FIG. 1.7 – Modèle schématique de la collision entre une particule incidente de masse m et d'énergie E avec un atome de masse M .

où T dépend fortement de l'angle de déflexion θ de la particule incidente. Pour des électrons de 2,5 MeV en collision frontale, ($\theta=180^\circ$, $\varphi=0^\circ$ et P , caractérisant le paramètre d'impact, égal à 0) T vaut respectivement 80 eV et 190 eV pour le silicium et le carbone. Les atomes du réseau cristallin sont ainsi virtuellement situés dans un puits de potentiel de profondeur E_d appelé *énergie seuil de déplacement atomique*. Cette grandeur peut être plus rigoureusement définie comme étant l'énergie cinétique minimale à transférer à un atome pour créer une paire de Frenkel. Autrement dit, il s'agit de l'énergie nécessaire pour déplacer cet atome depuis sa position initiale vers une position interstitielle stable située en dehors du volume de recombinaison spontanée qui inclut donc l'énergie nécessaire pour, d'une part, briser les liaisons de l'atome déplacé avec ses voisins, d'autre part, franchir l'état de transition l'amenant vers le site interstitiel et, enfin, distordre le réseau dans cette position. En première approximation, la probabilité de déplacer un atome vaut 1 pour $T > E_d$ et 0 pour $T < E_d$.

D'ordinaire, les défauts intrinsèques au sous-réseau carbone apparaissent lors d'une irradiation avec des électrons de 100 keV tandis que ceux du sous-réseau Si sont générés pour des énergies supérieures à 200 keV. Les valeurs de E_d ne sont pas connues précisément pour le carbure de silicium. Pour illustration, le Tab. 1.5 regroupe les mesures d'énergies seuils de déplacement obtenues expérimentalement dans le 3C, 4H et 6H-SiC. Compte tenu des similarités entre la structure cristalline de ces polytypes, il serait raisonnable de penser que les valeurs de E_d varient peu si l'on considère des directions sensiblement équivalentes comme, par exemple, la direction $[111]$ du 3C et $[000\bar{1}]$ du 4H ou du 6H. Néanmoins, les résultats expérimentaux sont très disparates. Tous polytypes confondus, ils sont effectivement compris entre 18 et 58 eV pour le sous-réseau C et entre 18 et 110 eV pour le sous-réseau Si. L'origine de cette dispersion tient à plusieurs facteurs. Comme la nature des défauts n'est pas toujours clairement identifiée, les valeurs publiées reposent parfois sur des supputations quant à l'origine des signaux mesurés. Par ailleurs, du fait de la forte anisotropie de SiC, il n'est anormal de constater des attributions très différentes pour E_d en fonction de la direction cristallographique étudiée. Enfin, pour le sous-réseau Si, les valeurs déterminées peuvent changer selon que l'on considère une collision directe du silicium (e^- -Si) ou bien alors une collision indirecte (e^- -C-Si). Par exemple, si les données de Honsvet *et al.* [78] sont attribuées au déplacement direct du silicium par des électrons, alors les énergies seuils de déplacement pour le Si seraient comprises entre 23 et 38 eV en fonction de l'orientation, et alternativement si elles sont reliées au déplacement indirect du Si, elles seraient comprises entre 45 et 77 eV. Finalement, la plus grande valeur (110 eV), obtenue par Hudson *et al.* [79], s'explique par le fait que l'étude ait été réalisée à 890 K, température pour laquelle le taux de recombinaison des paires de Frenkel est important, aboutissant ainsi à une énergie seuil de déplacement effective élevée. Il subsiste toujours aujourd'hui une polémique quant aux valeurs de E_d , en particulier sur les divergences trouvées pour le 6H-SiC entre l'étude de Steeds *et al.* en photoluminescence à basse température [80] et celle de Rempel *et al.* en spectroscopie d'annihilation de positons [81].

Polytype	Sous-réseau	Direction	E_d (eV)	Technique	Référence
6H-SiC	Si	[0001]	$<30^a, <60^b$	MET	[82]
6H-SiC	Si	moyenne	30-35	RBS	[83]
6H-SiC	Si	?	$51 < E_d < 71$	SAP	[81]
6H-SiC	C	?	<58	SAP	[81]
6H-SiC	Si	moyenne	$<43^a, <85^b$	PL	[84]
6H-SiC	Si	[0001]	19	PL	[80]
6H-SiC	C	[0001]	18	PL	[80]
6H-SiC	C	moyenne	22	PL	[85]
4H-SiC	Si	[0001]	21	PL	[80]
4H-SiC	C	[0001]	18	PL	[80]
3C-SiC	Si	moyenne	110 (890K)	MET	[79]
3C-SiC	Si	[001]	$23^a, 45^b$	MET	[78]
3C-SiC	Si	[011]	$23^a, 45^b$	MET	[78]
3C-SiC	Si	[111]	$38^a, 75^b$	MET	[78]
3C-SiC	Si	[111]	$18^a, 35^b$	CL	[86]
3C-SiC	C	[111]	22	CL	[86]
3C-SiC	C	?	<20	RPE	[87]

^a Collision directe e^- -Si

^b Collision indirecte e^- -C-Si

TAB. 1.5 – Résultats expérimentaux obtenus pour les énergies seuils de déplacement dans les sous-réseaux Si et C de 6H, 4H et 3-SiC (CL : cathodoluminescence, MET : microscopie électronique par transmission, PL : photoluminescence, RPE : résonance paramagnétique électronique, SAP : spectroscopie d’annihilation de positons).

Plusieurs études théoriques se sont attachées à la détermination des énergies seuils de déplacement du SiC par dynamique moléculaire, la plupart utilisant un potentiel semi-empirique de type Tersoff. Perlado *et al.* ont réalisé une étude en utilisant le potentiel de Tersoff original [88]. Windl *et al.* [89] ont aussi employé le potentiel de Tersoff original mais ont également effectué, au cours de la même étude, des calculs *ab initio* pour quelques directions empruntant une base minimale avec la méthode Fireball96 [90]. Hensel *et al.* [91] ont adopté un potentiel de Tersoff avec les interactions répulsives modélisées par un terme à deux corps proche du potentiel de Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) [76]. D’autres études ont utilisé un potentiel de Tersoff avec une partie répulsive dérivée de calculs *ab initio* [92–95]. Le Tab. 1.6 résume les énergies seuils de déplacement calculées et les défauts associés pour l’ensemble de ces études, selon les directions cristallographiques principales. D’une façon générale, il est possible de classer les résultats des différentes études selon deux catégories. La première comprend ceux obtenus à partir du potentiel de Tersoff original ou avec une partie répulsive de type ZBL. Ces études permettent de retrouver des valeurs d’énergies seuils de déplacement proches du consensus expérimental, c’est-à-dire aux alentours de 20 eV pour le sous-réseau de carbone et 35 eV pour celui de silicium. Cependant avec ces potentiels, plusieurs défauts formés apparaissent physiquement improbables tels que les interstitiels en site tétraédrique CT_{Si} . L’autre catégorie comprend les études de Devanathan *et al.* [92, 94] et de Malerba *et al.* [93, 96], basées sur l’utilisation d’un potentiel de Tersoff dont la partie répulsive est ajustée sur des calculs *ab initio*. Dans ce cas, les défauts formés sont en bien meilleur accord avec les énergies de formation relatives des défauts trouvés en DFT, puisqu’il se forme essentiellement des interstitiels de type *dumbbells*. Néanmoins, ces études aboutissent à des énergies seuils de déplacement apparemment surestimées par rapport aux valeurs acceptées par la communauté.

Notons, par ailleurs, que des simulations très récentes de dynamique moléculaire (DM) *ab initio*, réputées davantage précises mais plus astreignantes en temps de calcul, ont été entreprises par Lucas *et al.* [97].

Finalement, malgré toutes les disparités et les désaccords apparents sur la détermination de l'énergie seuil de déplacement, des valeurs moyennes de 20 eV pour le sous-réseau C et de 35 eV pour le sous-réseau Si ont été suggérées par Zinkle et Kinoshita [98]. Elles sont désormais très largement utilisées pour les calculs de profils d'endommagement avec le logiciel SRIM.

Potentiel de Tersoff original					
Direction	Perlado <i>et al.</i> [88]	Windl <i>et al.</i> [89]			
Si[100]	30-35	<i>SiSi</i>	45,5		<i>SiSi</i>
Si[101]	80-85		56,5		
Si[111]	35-40		46,5		
Si[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	35-40	<i>CC</i>			
Potentiel de Tersoff modifié					
	Hensel <i>et al.</i> [99]	Devanathan <i>et al.</i> [92, 94]	Malerba <i>et al.</i> [93, 96]		
Si[100]	42,5	36,0	<i>SiSi</i>	35,0	<i>SiSi</i>
Si[110]	65,5	71,0		73,0	<i>SiSi</i>
Si[111]	46,5	39,0		38,0	<i>SiSi</i>
Si[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]		113,0		27,0	<i>C_{TSi}</i>
Dynamique moléculaire <i>ab initio</i>					
	Lucas <i>et al.</i> [97]				
Si[100]	46	<i>Si_{TC}</i>			
Si[110]	45	<i>CSi_[010]</i>			
Si[111]	22	<i>Si_{TC}</i>			
Si[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	21	<i>CSi_[010]</i>			

TAB. 1.6 – Energies seuils de déplacement calculées (en eV) et défauts associés dans le 3C-SiC, lorsque déterminés par la simulation, selon les directions cristallographiques principales, pour différentes études théoriques. *CC*, *SiSi*, *Si_{TC}*, *CSi* et *C_{TSi}* correspondent respectivement à un dumbbell carbone-carbone, un dumbbell silicium-silicium, un silicium en un site carbone tétraédrique, à un dumbbell carbone-silicium et, enfin, à un carbone en site tétraédrique entouré de quatre atomes de silicium.

Une différence très nette sur les taux de production des défauts impliquant le sous-réseau carbone selon les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ des structures hexagonales a été mise en évidence en DLTS par Storasta *et al.* dans des expériences d'irradiation avec des électrons d'énergie comprise entre 80 et 300 keV [100]. Toutefois, lorsque leur énergie devient supérieure à 300 keV, l'anisotropie de $E_d(Si)$ devient de moins en moins significative et le taux de production des défauts suivant différentes directions cristallographiques converge rapidement vers une valeur unique. On considère généralement que des cascades de déplacement sont générées par un processus de collision primaire avec les atomes Si ou C lorsque l'énergie transmise au premier atome collisionné (PKA pour *primary knock-on atom*) est supérieure à deux fois environ son énergie seuil de déplacement. Pour des électrons de 2,5 MeV, l'énergie transmise est toujours proche de E_d et les cascades de déplacement ne constituent par le mécanisme de création de défauts prédominant. La séparation spatiale importante des PKA engendre donc essentiellement des défauts ponctuels isolés.

En tenant compte du potentiel de Coulomb écranté lors d'un choc inélastique avec un noyau de Si ou de C, la section efficace totale de diffusion σ_{tot} d'un électron de 2,5 MeV est de l'ordre de 0,1 nm². En considérant une dispersion aléatoire de la particule incidente après collision avec la cible, il est possible de calculer son libre parcours moyen λ :

$$\lambda = \frac{1}{N_{SiC}\sigma_{tot}} \quad (1.7)$$

où $N_{SiC}=9,64\times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ est la densité atomique de SiC. L'expression ci-dessus donne ainsi $\lambda=10 \text{ }\mu\text{m}$ et indique que la zone endommagée laissée derrière un électron s'étend dans un grand volume de matière et que la densité de défauts y est faible.

Par ailleurs, le pouvoir d'arrêt électronique des électrons de 2,5 MeV peut être aisément déterminé par le code de calcul ESTAR [101] qui l'estime à $0,8 \text{ eV}\cdot\text{nm}^{-1}$. La profondeur de pénétration résultante est de l'ordre de 1 mm. Les électrons parcourent ainsi une grande distance dans la matière.

Notons enfin que pour des irradiations électroniques, la concentration de défauts dans SiC augmente linéairement avec la dose [100,102]. Dans ce cas, une accumulation simple des défauts ponctuels se produit. Pour de plus fortes doses, Matsunaga *et al.* ont montré que la saturation des défauts induit un désordre dans le réseau cristallin [103].

Pour résumer, une irradiation avec des électrons de l'ordre du MeV génère essentiellement des défauts ponctuels répartis de façon homogène dans un volume important de matière. L'absence de cascades de déplacements ainsi que la séparation spatiale des défauts générés leur confère, en effet, une faible probabilité d'interaction pour former des complexes et/ou de larges agrégats.

1.6.1.3 Cas des irradiations aux protons et aux ions lourds

Comme les électrons, les protons et les ions carbone interagissent avec la matière selon différents mécanismes et l'activation préférentielle pour l'un d'entre eux est fortement dépendant de l'énergie propre des particules incidentes. En début de parcours, dans la région dite des *traces latentes*, leur vitesse est commensurable avec celle des électrons du cortège de chaque atome du matériau irradié. Il y a donc essentiellement interaction avec les électrons qui donne lieu à une très forte ionisation sur la trajectoire de ces ions. Pour des énergies bien plus faibles en fin de parcours, dans la région dite des *cascades*, l'interaction entre les ions incidents et les atomes de la cible conduit à des chocs nucléaires au cours desquels il y a transmission d'énergie cinétique et partage de celle-ci entre les ions incidents et les atomes collisionnés. Or, comme les masses des atomes cibles et des ions incidents sont proches, les énergies transmises sont importantes, et les atomes frappés pourront eux-mêmes transmettre une énergie importante à d'autres atomes. Des cascades de déplacements sont ainsi générées de proche en proche. Lors d'une irradiation avec des protons ou des ions lourds, il convient donc de distinguer la région des traces (domaine du freinage électronique) de la région des cascades (domaine du freinage nucléaire) car la distribution et la nature des défauts générés peut grandement varier.

Le développement des transferts d'énergie dans une cascade peut être simulé selon le modèle de Kinchin-Pease [104] qui est une approche en collision binaire. Il permet de déterminer, de façon globale, le nombre de déplacements par atome pour un flux d'irradiation donné qui crée des primaires d'énergie E_d . Les simulations par méthode de Monte-Carlo consistent alors en l'étude de l'évolution d'un ion primaire et des chocs secondaires pris individuellement. Le logiciel de référence pour ce type de calcul, baptisé SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), calcule de façon précise, par des approximations tout à fait satisfaisantes des interactions électroniques et des interactions nucléaires, les pertes d'énergie d'un ion de masse et d'énergie données au sein du matériau dont la composition et la densité sont prises en compte. De façon simplifiée, il permet également d'obtenir rapidement des tables de pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire ainsi que des distances de recul maximales.

1.6.2 Classification des défauts ponctuels

Dans les matériaux cristallins massifs, les défauts de structure induits par irradiation, ou bien encore générés durant la phase de croissance, se répartissent selon 4 types : les défauts ponctuels, les défauts linéaires ou dislocations, les défauts surfaciques et les défauts volumiques. Dans le cadre de cette étude, nous ne traitons toutefois que de la première variété.

La nature binaire du composé SiC et l'existence de sites inéquivalents au sein de ses différents polytypes, 2H et 3C-SiC exceptés, implique l'existence d'une grande variété de défauts ponctuels dont les espèces élémentaires peuvent être classées comme suit :

- Les lacunes, lorsqu'un atome est éjecté de son site cristallin. Il existe ainsi la lacune de silicium V_{Si} et la lacune de carbone V_C .
- Les interstitiels, quand un atome occupe un site différent de celui attribué originellement. Si l'interstitiel engage un atome Si (resp. C), on parle d'auto-interstitiel que l'on note Si_i (resp. C_i). Dans le cas contraire, il s'agit d'une impureté interstitielle. Par ailleurs, d'après des calculs utilisant la méthode semi-empirique des orbitales moléculaires entrepris dans le réseau diamant [105], la formation d'un interstitiel dissocié (*split interstitial*, noté *sp* en indice), c'est-à-dire que deux atomes se partagent un site unique du réseau, est énergétiquement plus favorable que celle d'un interstitiel *simple*. C'est donc cette première espèce de défaut qui est préférentiellement générée sous irradiation. Pour illustration, nous représentons en Fig. 1.8, un interstitiel de carbone dissocié en site carbone aligné suivant l'axe $[100]$ et noté $C_{sp[100]}$.

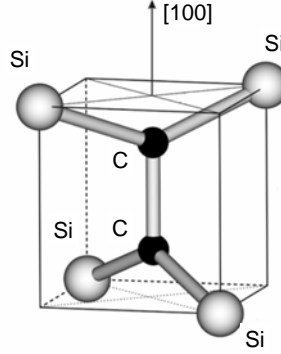


FIG. 1.8 – Modèle de l'interstitiel de carbone dissocié selon la direction $[100]$ dans le 3C-SiC où le *dumbbell* C-C occupe un site carbone [106].

- Les paires de Frenkel, formées lorsqu'une lacune est localisée à proximité d'un auto-interstitiel.
- Les antisites, si un atome de carbone (resp. silicium) occupe l'emplacement d'un atome de silicium (resp. carbone) et désigné par C_{Si} (resp. Si_C).
- Les impuretés, comme atomes étrangers en site interstitiel ou substitutionnel.

Ces défauts ponctuels peuvent se combiner ou s'agglomérer pour générer des défauts complexes tels que $V_{Si}V_C$ (bilacune de silicium et de carbone), $V_C C_{Si}$ (lacune de carbone avec un atome de carbone en substitution du silicium), $(V_{Si}V_C)_2$ (quadrilacune de carbone et de silicium). Les défauts impliquant des atomes du motif cristallin sont appelés *défauts intrinsèques*. Ceux formés à partir d'atomes étrangers sont, quant à eux, appelés *défauts extrinsèques*. Il en existe, bien entendu, certains associant les deux espèces comme $V_{Si}N$ (lacune de silicium avec une impureté d'azote).

La présence de sites non équivalents dans les polytypes de SiC engendre différents états situés dans la bande interdite pour un même défaut qui peuvent, par exemple, être détectés par les techniques spectroscopiques de photoluminescence (PL) ou de résonance paramagnétique électronique (RPE). Notons enfin que la création de défaut est d'ordinaire accompagnée d'une relaxation de l'environnement atomique proche conduisant à une distortion localisée du réseau dans le but d'atteindre une configuration électronique de moindre énergie. Ce phénomène porte le nom d'*effet Jahn-Teller* [107].

Au-delà de la classification donnée ci-dessus, il est commun d'associer les défauts selon leurs niveaux de localisation dans la bande interdite. Les états d'énergie proche de la bande de valence (E_V) ou de la bande de conduction (E_C) sont appelés *niveaux peu profonds*, et se distinguent des *niveaux profonds* situés loin des bandes. L'exemple classique de défauts peu profonds est celui des impuretés ayant des états donneurs ou accepteurs près des bandes car faiblement liées aux électrons ou aux trous environnants. Ces défauts sont généralement décrits de manière satisfaisante par la théorie de la masse effective (EMT) [108] qui prévoit une série d'états hydrogénoides dans le gap proche de E_C et de E_V . La théorie décrivant convenablement les niveaux profonds est, au contraire, beaucoup plus complexe et sa description dépasse largement le cadre de cette discussion.

Ces derniers ont une incidence directe sur les propriétés électriques du semiconducteur et des dispositifs associés puisqu'ils se comportent comme des pièges, des centres de recombinaison ou encore comme des centres de génération des porteurs de charge.

1.6.3 Etats de charge et énergies de formation

Considérons un défaut profond ayant un état localisé E_T dans la bande interdite. Ses interactions possibles avec les porteurs libres sont (Fig. 1.9) : capture d'un électron (a), émission d'un électron (b), piège à électrons (c), piège à trous (d).

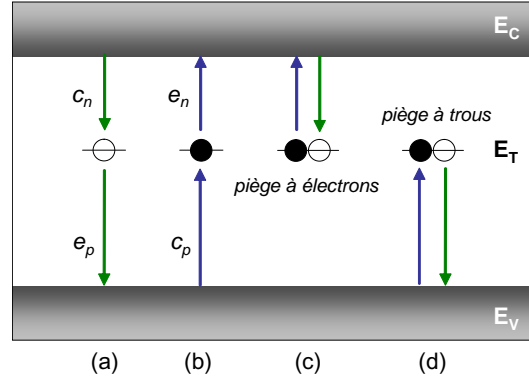


FIG. 1.9 – Schéma illustrant l'émission et la capture d'électrons et de trous.

Le processus d'émission dépend du taux d'émission ($e_{n,p}$) et de la probabilité d'occupation du centre par un porteur libre donnée par la statistique de Fermi-Dirac à l'équilibre. Le processus de capture dépend, quant à lui, du taux de capture ($c_{n,p}$) propre au défaut et de la probabilité d'occupation du défaut par un porteur libre. Le trafic des électrons et des trous peut donc être décrit par les relations suivantes :

1. émission des électrons : $e_n \times N_T \times F$
2. capture des électrons : $c_n \times N_T \times (1 - F)$
3. émission des trous : $e_p \times N_T \times (1 - F)$
4. capture des trous : $c_p \times N_T \times F$

avec N_T , la concentration totale des centres profonds et F , la probabilité d'occupation du niveau profond par un électron. L'occupation de l'état E_T est régie par la compétition de ces processus de capture et d'émission. Dans les conditions d'équilibre thermique, l'émission d'un électron et d'un trou depuis cet état s'exprime comme :

$$\frac{e_n}{c_n} = \frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{E_T - E_F}{k_B T}\right) \text{ et } \frac{e_p}{c_p} = \frac{g_1}{g_0} \exp\left(\frac{E_F - E_T}{k_B T}\right) \quad (1.8)$$

où g_0 et g_1 caractérisent les facteurs de dégénérescence lorsque le piège considéré est, respectivement, vide et occupé par un électron. Si le niveau de Fermi est localisé au-dessus de E_T alors d'une part, $c_n > e_n$ et d'autre part, $e_p > c_p$. L'état est donc occupé par des électrons. Si au contraire $E_F < E_T$, celui-ci est vide. De nombreux défauts introduisent plus d'un niveau profond dans la bande interdite. Ils sont d'ordinaire désignés par la notation $(+/++)$, $(0/+)$, $(-/0)$, $(--/-)$, etc. et nommés *niveaux d'ionisation*. Le premier symbole représente l'état de charge du défaut lié à un électron et le second, l'état de charge du niveau vide. Nous donnons, dans le Tab. 1.7, les niveaux d'ionisation de quelques défauts ponctuels dans le 3C-SiC.

Afin d'obtenir des informations sur les concentrations en équilibre de différents états de charge d'un défaut spécifique, les énergies de formation pour chacun d'eux doivent être calculées. L'énergie de formation E_f d'un défaut dans un état de charge q s'exprime comme :

	(+/++)	(0/+)	(-/0)	(--/-)
V_C	1,29	1,14	2,69	2,04
V_{Si}	-	0,18	0,61	1,76
Si_C	0,23	0,24	0,37	0,42
$V_C C_{Si}$	1,24	1,79	2,19	-
$Si_{sp[110]}$	0,4	1,1	-	-
$C_{sp[100]}$	0,6	0,8	1,8	-
$C_{spSi[100]}$	0,4	0,7	1,9	2,3

TAB. 1.7 – Niveaux d’ionisation de V_C , V_{Si} , $V_C C_{Si}$, $Si_{sp[110]}$ (interstitiel de silicium dissocié, centré en un site silicium et dirigé selon [110]), $C_{sp[100]}$ (interstitiel de carbone dissocié, centré en un site de carbone et dirigé selon [100]) et de $C_{spSi[100]}$ (interstitiel formant un *dumbbell* carbone-silicium centré sur un site silicium) ainsi que de Si_C [109] dans 3C-SiC donnés par rapport au maximum de la bande de valence.

$$E_f = E_{tot}(q) + q(E_V + \mu_e) - \sum_{s=C, Si} n_s \mu_s \quad (1.9)$$

où μ_e est le potentiel chimique électronique déterminé à partir du maximum de la bande de valence E_V , E_{tot} l’énergie totale du cristal, n_s le nombre d’ions silicium (resp. carbone) et μ_s le potentiel chimique des ions silicium (resp. carbone). L’énergie de formation dépend, par ailleurs, des conditions dans lesquelles se trouve le carbure de silicium. Par exemple, un matériau dopé *p* favorise l’apparition de défauts chargés positivement, alors qu’un matériau de type *n* privilégie celles de défauts chargés négativement. De plus, un matériau n’est pas forcément dans des conditions stœchiométriques et les énergies de formation des défauts sont différentes selon que l’on se trouve dans des conditions riches en carbone (*carbon-rich*) ou riches en silicium (*silicon-rich*). Ainsi les défauts à base de carbone sont plus stables en conditions silicon-rich, et inversement. Nous donnons, dans le Tab. 1.8, les énergies de formation de quelques défauts ponctuels intrinsèques au 3C-SiC à leur état de charge neutre et dans des conditions stœchiométriques idéales.

Si un excès de charge est lié au défaut, il doit être transférée à partir d’un réservoir jusqu’au niveau du potentiel chimique électronique (μ_e). Lorsque μ_e est bas dans la bande interdite, des états de charge positive sont favorisés, tandis que les défauts peuvent se lier à des électrons supplémentaires de sorte à favoriser les états de charge négative pour des valeurs élevées du potentiel chimique. Par conséquent, une modification de la position du niveau de Fermi peut conduire au changement de l’état de charge dominant du défaut.

La concentration d’un défaut, dans les conditions d’équilibre thermique, peut s’exprimer selon :

$$C = z N_S \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right) \quad (1.10)$$

où z est le nombre de configurations différentes possibles pour le défaut par site du sous-réseau Si ou C, et N_S le nombre d’emplacements de sites du sous-réseau par unité de volume. Selon l’Eq. (1.10), dans les conditions d’équilibre thermique, les défauts ayant une faible énergie de formation sont présents en concentration élevée, tandis que les défauts possédant une énergie de formation élevée se trouvent en faible concentration dans le matériau.

1.6.4 Réaction et interaction des défauts ponctuels

1.6.4.1 Migration

Après la création d’un défaut, celui-ci peut ou non être mobile et se déplacer dans la maille cristalline. La mobilité d’un défaut peut dépendre de plusieurs paramètres comme son type, son

Défaut	[110]	[111]	[112]	[113]	[114]
V_C	3,63	3,74	4,2	4,30	
V_{Si}	7,48	7,47	8,38	8,1	8,45
C_{Si}	3,48	3,50	3,28	3,4	
Si_C	4,02	4,09	4,43		
C_{TC}	$C_{sp[100]}$	$C_{sp[100]}$	10,22		H_C
$C_{sp[100]}$	6,47	6,87		6,9	W_C
$C_{sp[100]}$	6,65	7,13			6,7
$C_{spSi[100]}$	6,94	7,56			6,5
Si_{TC}	7,04	9,39	7,02		6,0
Si_{TSi}	9,23	$Si_{sp[110]}$	9,13		8,4
$Si_{sp[100]}$	9,32	10,10			Si_{TC}
$Si_{sp[110]}$	8,11	9,01			7,4

TAB. 1.8 – Energies de formation (en eV) des défauts ponctuels intrinsèques au 3C-SiC, dans leur état de charge neutre et dans des conditions stœchiométriques idéales, calculées par approximation du gradient généralisé (GGA) [110], approximation locale de la densité (LDA) [111] ou par approximation locale de la densité de spin (LSDA) [112–114]. Si un défaut se converti en un autre au cours de la relaxation, ce dernier est indiqué à la place de l'énergie de formation. H_C correspond à un atome de carbone dans un site hexagonal et W_C à un défaut intermédiaire entre $C_{spSi[110]}$ et $C_{sp[100]}$.

état de charge et la température du cristal. Les processus de migration peuvent être activés thermiquement selon que les défauts nécessitent un apport énergétique afin de devenir mobiles :

- dans le processus de diffusion thermique, les défauts deviennent mobiles en raison de leur agitation thermique et se déplacent par sauts élémentaires vers une autre position d'équilibre. La diffusion est liée au gradient de concentration des défauts dans le cristal et suit la loi phénoménologique simple de Fick :

$$J = -D\nabla N \quad (1.11)$$

où J représente le flux de diffusion ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}$), D le coefficient de diffusion ($\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et ∇N , le gradient de concentration de l'espèce diffusante (mol.cm^{-3}).

Les défauts peuvent migrer, se dissocier ou s'associer pourvu que la température soit suffisante. Il en est ainsi pour les défauts créés à basse température lors d'une irradiation du cristal par des particules de haute énergie, électrons, protons, neutrons, etc... Dans ce cas, les recuits thermiques ultérieurs réalisent une certaine restauration du cristal.

Envisageons l'exemple d'un défaut R devenant mobile à la température de recuit, susceptible de s'associer à un défaut fixe X afin de constituer un complexe stable :



La réaction est gouvernée par une équation du type Arrhénius :

$$-\frac{d[R]}{dt} = K [R] [X] \quad (1.13)$$

K est la constante de vitesse, proportionnelle à la fréquence des sauts. Si l'on prépare l'expérience de sorte que $[R] \ll [X]$ à l'instant initial, la concentration de l'espèce X reste constante du début à la fin et peut être incluse dans la constante de vitesse. On écrit dans ce cas⁹ :

⁹La réaction est dite du premier ordre car elle est régie par une équation du type $-d[R]/dt = K [R]^\gamma$ dans

$$-\frac{d[R]}{dt} = K[R] \quad (1.14)$$

avec

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (1.15)$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹) et E_A désigne l'énergie d'activation associée à la réaction. La détermination de E_A se fait généralement en pratiquant une succession de recuits isochrones. L'échantillon est porté et maintenu durant des laps de temps consécutifs égaux à des températures de recuit $T_1, T_2, \dots, T_i, \dots$ qui vont en croissant. Entre chacun de ces laps de temps, la réaction est interrompue par refroidissement rapide afin d'effectuer la mesure la concentration de défauts restant $[R_1], [R_2], \dots, [R_i], \dots$. Selon l'Eq. (1.15), les points $\left[\frac{1}{k_B T_i}; \log\left(\frac{[R_i] - [R_{i+1}]}{[R_i]}\right)\right]$ s'alignent sur une droite de pente $-E_A$.

Nous donnons dans le Tab. 1.9 les énergies d'activation théoriques [115, 116] pour la migration de défauts ponctuels dans leur état de charge neutre dans le 3C-SiC.

Mécanisme de migration	[115]	[116]
$V_C \rightarrow V_C$	4,8	3,5
$V_{Si} \rightarrow V_{Si}$	3,9	3,7
$V_{Si} \rightarrow V_C C_{Si}$	1,7	2,4
$V_C C_{Si} \rightarrow V_{Si}$	3,5	3,5
$C_{sp[100]} \rightarrow C_{spSi[100]}$		0,5
$C_{spSi[100]} \rightarrow C_{sp[100]}$		0,2
$C_{sp[100]} \rightarrow C_{sp[100]}$		0,5
$Si_{sp[110]} \rightarrow Si_{sp[110]}$		1,4

TAB. 1.9 – Énergies d'activation théoriques exprimées en eV pour la migration de défauts ponctuels à l'état de charge neutre dans le 3C-SiC, obtenues par SCC-DFTB [115] et DFT-LDA [116].

- la diffusion de Bourgoin [117] est un mécanisme de migration athermique, c'est-à-dire qu'il ne nécessite aucun apport de chaleur pour s'activer. C'est une migration liée à l'état d'ionisation du défaut. Il se produit lorsque celui-ci passe d'un état de charge se trouvant dans une position d'équilibre, à un état de charge métastable. Le défaut se déplace alors vers sa nouvelle position d'équilibre et ainsi de suite s'il est ionisé de nouveau. C'est un mécanisme responsable de la mobilité des interstitiels et des lacunes à basse température, où l'agitation thermique n'est pas suffisante pour activer leur diffusion.

1.6.4.2 Annihilation

Lorsque les défauts sont présents dans le matériau avec une concentration plus grande que la concentration d'équilibre, comme c'est le cas pour les défauts produits par irradiation, ils tendent à s'annihiler pour retrouver l'équilibre thermodynamique dès qu'ils deviennent mobiles. Ils disparaissent ainsi par l'intermédiaire de différents mécanismes en :

- se recombinant avec leur contrepartie (lacunes avec interstitiels). Un tel processus est responsable des deux premiers stades de recuit de la monolacune de silicium, identifiés expérimentalement par Itoh *et al.* [118, 119].

laquelle γ s'appelle *ordre de la réaction*. Tandis qu'une réaction du premier ordre implique des processus à un corps, celle du second ordre doit être privilégiée pour des cinétique de recuit engageant deux espèces de défauts.

- formant de nouveaux défauts en s’associant ensemble ou avec d’autres types de défauts ou d’impuretés. Il en est ainsi au cours du troisième et dernier stade de recuit de la monolacune de silicium qui tend à se transformer en un complexe lacune-antisite $V_C C_{Si}$ dans les matériaux compensés comme le prédisent les calculs *ab initio* de Bockstedte *et al.* [120].
- se dissociant s’ils sont déjà sous forme de défauts complexes. Un tel processus explique, par exemple, la présence de Si_{sp} isolé à très haute température suite à la dissociation d’agrégats d’interstitiels [121].

1.6.5 Etat de l’art

1.6.5.1 Défauts d’irradiation dans SiC

La base bibliographique traitant des effets d’irradiation dans le carbure de silicium est relativement conséquente. Les études expérimentales entreprises depuis plusieurs décennies dans les polytypes hexagonaux et plus récemment dans la structure cubique, ont utilisé différents types de projectiles incidents dans des conditions opératoires très variées. Les techniques de caractérisation employées ont également été nombreuses. Mais pour ce qui concerne la détection des défauts ponctuels l’essentiel du travail a été effectué en utilisant la résonance paramagnétique électronique (RPE), la spectroscopie d’annihilation des positons (SAP), la spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) et la photoluminescence (PL). Nous limiterons donc notre discussion aux travaux menés au moyen de ces quatre outils spectroscopiques. Si les interprétations erronées étaient fréquentes par le passé, le développement remarquable des moyens de calculs accompli ces dernières années permet de bénéficier aujourd’hui d’un bagage théorique appréciable pour aider à l’exploitation des résultats expérimentaux.

Pour ce qui concerne la **résonance paramagnétique électronique**, les calculs récents des interactions hyperfines (hf) et superhyperfines (shf) [122–124] ont considérablement aidé l’assignation ou la réattribution d’un nombre importants de signaux pour la plupart observés dans le courant des années 1970 [125–127]. Le Tab. 1.10 inventorie les différents défauts ponctuels détectés en RPE ainsi que les conditions d’irradiation correspondantes.

Intéressons nous, pour commencer, aux polytypes hexagonaux en procédant par énergie d’irradiation croissante. En utilisant des électrons de 300 à 350 keV, Bardeleben *et al.* ont identifié des paires de Frenkel du sous-réseau Si dans des monocristaux de 6H-SiC. Ils ont observé que l’état de charge est fonction du dopage initial du matériau puisque la paire de Frenkel V_{Si}^-/Si a été détectée dans des échantillons dopés p [132] tandis que des cristaux de type n ont révélé la présence de V_{Si}^{3-}/Si [134]. Les signaux P6/P7, détectés après une irradiation électronique à 2,5 MeV dans 6H et 4H-SiC ont été récemment réassignés au complexe lacunaire $V_{Si}V_C$ par Son *et al.* [143]. Des expériences menées dans le 4H-SiC endommagé avec des neutrons rapides [129] et dans le 6H-SiC irradié avec des électrons de 3 MeV [130] de type n font état de la découverte de la monolacune de silicium chargée une fois négativement. La monolacune de carbone, quant à elle, a essentiellement été décelée dans son état de charge positif [136, 144] dans les polytypes 4H et 6H dopés p . De plus, l’étude récente d’un cristal de type n irradié avec des électrons de 3,5 MeV puis recuit à 850 °C [137] a montré qu’elle pouvait aussi être générée dans un état de charge une fois négatif. Une irradiation électronique à 2,5 MeV a permis l’identification des di-interstitiels de carbone, neutres dans des cristaux de type p et chargés une fois positivement dans des échantillons dopés n [106, 140]. L’étude en RPE de monocristaux 6H-SiC de type n irradiés avec des protons de 12 MeV a permis la détection des monolacunes de silicium neutres en sites hexagonaux et cubiques et chargés négativement [102]. Les fluences d’irradiation utilisées étaient alors comprises entre 10^{16} cm⁻² et 8×10^{16} cm⁻². L’absence du spectre de l’azote donneur à basse température et la présence simultanée des deux états de charge de la lacune indiquaient que les cristaux irradiés sont compensés électriquement quelle que soit la fluence. Dans ces échantillons, le niveau d’ionisation (-/0) de V_{Si} semble gouverner le niveau de Fermi et se situe près du milieu de la bande interdite.

Les résultats sont encore peu nombreux dans le 3C-SiC. La croissance de ce polytype n’a effectivement été rendue possible que très récemment par la société HOYA. La seule équipe qui

Modèle proposé	Polytype (dopage)	Désignation RPE	Particule	Energie	Réf.
	3C (n),(p)	T1	e^- , H^+	3 MeV	[119, 128]
V_{Si}^-	4H (n)	–	neutron	neutron réacteur	[129]
	6H (n)	–	e^-	3 MeV	[130]
	4H, 6H	T_{V2a}	e^-	3 MeV	[131]
V_{Si}^0	4H (n)	–	H^+	12 MeV	[132]
	6H (n)	–	H^+	12 MeV	[132]
V-I ^a	3C (p)	T6	e^-	1 MeV	[133]
V-I ^a	3C (p)	T7	e^-	1 MeV	[133]
V_{Si}^-/Si^b	6H (p)	–	e^-	300 keV	[102]
V_{Si}^{3-}/Si^b	6H (n)	–	e^-	350 keV	[134]
V_C^+	4H (p)	EI5, EI6	e^-	2,5 MeV	[135]
	6H (p)	Ky1, Ky2 et Ky3	e^-	2 MeV	[136]
V_C^-	4H (n)	HEI1	e^- (850 °C)	3,5 MeV	[137]
$(C_{sp})_2^+$	3C (p)	T5	e^- - H^+	1 - 2 MeV	[138]
	4H, 6H (p)	EI1	e^-	2,5 MeV	[139, 140]
$(C_{sp})_2^0$	4H, 6H	EI3	e^-	2,5 MeV	[139, 140]
C_{Si}^-	4H (n)	ND1	–	–	[141]
$V_C C_{Si}$	4H	SI-5	–	–	[142]
$V_{Si} V_C^0$	4H, 6H	P6/P7	e^-	2,5 MeV	[143]
$V_{Si} N_C$	6H (n)	P12	–	–	[126]

^a Paire lacune-interstitiel

^b Paire de Frenkel

TAB. 1.10 – Inventaire des principaux défauts ponctuels natifs ou générés par irradiation dans SiC et observés par RPE.

s'y est attachée est celle de Itoh, en utilisant des couches minces monocristallines de 3C-SiC de type *n* et *p* déposées sur substrat silicium [145]. Les auteurs ont montré qu'une irradiation avec des électrons de 1 MeV génère des monolacunes de silicium négatives V_{Si}^- dans le cas des couches dopées avec une impureté donneuse. Dans le cas d'un dopage de type *p*, la population des défauts détectés est plus variée. Itoh *et al.* ont effectivement observé la présence des monolacunes de silicium négatives V_{Si}^- , d'un signal T5 [138] caractéristique du di-interstitiel $(C_{sp})_2$ chargé positivement et enfin de deux signaux T6 et T7 [133] attribués à des paires lacunes-interstitiels dans des échantillons irradiés avec des électrons d'énergie variant entre 1 et 2,5 MeV. Ces mêmes auteurs ont, par ailleurs, étudié les défauts générés par irradiation aux protons de 2 MeV [146] de couches minces 3C-SiC de type *n* et *p*. Leurs mesures RPE ont mis en exergue la présence de monolacunes de silicium V_{Si} chargées négativement pour les deux types de dopage et aussi de di-interstitiels de carbone chargés positivement $(C_{sp})_2^+$ dans les couches dopées *p*.

Pour achever cet inventaire non exhaustif des travaux publiés en RPE, traitons finalement le cas des défauts ponctuels natifs. Les antisites de carbone [141], tout d'abord, ont été observés dans des monocristaux 4H-SiC semi-isolants élaborés par sublimation. Cette attribution fut confirmée par l'analyse de monocristaux 4H-SiC de type *n* enrichis en carbone qui présentaient une forte concentration en ce défaut noté ND1. Le signal SI-5 [147] correspondant aux complexes lacune-antisite $V_C C_{Si}$ a été détecté dans des monocristaux semi-isolants de 4H-SiC élaborés par HTCVD. Enfin, Vainer *et al.* [126] ont découvert le signal P12 attribué au complexe lacune-antisite $V_{Si} N_C$ [148] dans des échantillons de 6H-SiC.

La spectroscopie d'**annihilation de positons** (SAP), spécifiquement sensible aux défauts lacunaires, a également permis l'identification d'un certain nombre de défauts générés par irradiation. Les positons n'étant attirés que par les pièges neutres ou chargés négativement, cette technique

n'autorise pas la détection des défauts dont l'état de charge est positif (sauf sous illumination). Les travaux entrepris en SAP concernent donc le plus souvent des matériaux dopés avec des impuretés donneuses. Dans le 6H-SiC type n irradié avec des électrons de 2,2 et 20 MeV, Dannefaer *et al.* [149] ont simultanément observé la lacune de carbone neutre et un complexe impliquant probablement la monolacune de silicium. Cependant, après irradiation d'un monocristal de type p dans les mêmes conditions expérimentales, les mesures n'ont pas révélé la présence de défauts lacunaires. La caractérisation d'échantillons dopés n irradiés avec des électrons de 3 MeV [150] a permis de déterminer que les positons ne sont piégés que dans un seul type de défauts, la monolacune de silicium, puisque le temps de vie mesuré est comparable au temps de vie théorique de V_{Si} . Barthe *et al.* [151] ont, quant à eux, accompli une étude en temps de vie des positons portant sur la nature des défauts lacunaires produits en fonction de l'énergie des électrons. Il en a résulté que pour des électrons faiblement énergétiques (350 et 800 keV), deux types de défauts lacunaires sont décelés. A basse température, les auteurs ont rapporté l'observation de monolacunes de silicium pour lesquelles ils proposent l'état de charge 3^- tandis qu'à 300 K, un défaut neutre de taille plus importante piège les positons. Après irradiation à 2 MeV, la population des défauts s'est révélée être différente et le temps de vie mesuré à température ambiante fut celui de la bilacune $V_{Si}V_C$. Enfin les défauts générés par implantation d'ions germanium de 200 keV dans des cristaux 6H-SiC de type n ont été analysés par Brauer *et al.* [152] par spectroscopie d'annihilation couplée à un accélérateur de positons lents (en fonction de l'énergie des positons). Bien que des monolacunes de silicium aient été détectées dans la région des traces des ions, le défaut principal est la bilacune $V_{Si}V_C$. Dans la région des cascades, des agrégats de 4 à 6 lacunes ont été détectés.

Le Tab. 1.11 dresse le bilan des défauts d'irradiation identifiés dans le cadre de la thèse de doctorat de X. Kerbirou [153]. Il est apparu que les irradiations avec des électrons produisent des défauts primaires (paires de Frenkel et monolacunes isolées), mais également des *ions négatifs* (impuretés acceptrices et antisites) et des bilacunes $V_{Si}V_C$ pour la plus haute énergie. Les défauts détectés après un endommagement avec des protons et des ions carbone sont de même nature, à savoir des monolacunes de silicium et des bilacunes $V_{Si}V_C$. Par ailleurs, l'auteur a montré que le recuit des monocristaux 6H-SiC irradiés avec des protons abouti à la création de défauts plus gros, vraisemblablement des trilacunes $V_{Si}V_CV_{Si}$, par un processus d'agglomération. Enfin, le di-interstitiel de carbone en site carbone a été observé dans les cristaux 6H-SiC irradiés à bas flux avec des protons de 12 MeV.

Défaut détecté	Etat de charge	Particule	Energie	Polytype	Température Irr./Recuit
ions négatifs*	négatif	e^-	190,330,880 keV	3C et 6H	20 K / 300 K
		H^+	12 MeV	3C et 6H	300 K / 300 K
		C^+	132 MeV	3C et 6H	300 K / 300 K
V_C	négatif	e^-	190 keV	3C et 6H	20 K / 300 K
		e^-	880 keV	3C	20 K / 300 K
V_{Si}	1^-	H^+	12 MeV	3C et 6H	300 K / 300 K
		C^+	132 MeV	3C et 6H	300 K / 300 K
		H^+	12 MeV	3C	300 K / 300 K
$V_{Si}V_C$	1^-	H^+	12 MeV	6H	300 K / 300 K
		C^+	132 MeV		300 K / 300 K
$V_{Si}V_C$	neutre	H^+	12 MeV		300 K / 300 K
		C^+	132 MeV		300 K / 300 K
$V_{Si}V_CV_{Si}$	neutre	H^+	12 MeV	6H	300 K / 1000 K
		H^+	12 MeV	6H	300 K / 300 K
$(C_{sp})_2$	neutre	H^+	12 MeV	6H	300 K / 300 K

* impuretés acceptrices ou antisites.

TAB. 1.11 – Bilan des défauts ponctuels d'irradiation détectés par annihilation de positons dans les polytypes 3C et 6H-SiC lors de la thèse de doctorat de X. Kerbirou [153].

Sörman *et al.* [154] se sont attachés à corréler des observations de **photoluminescence** et de résonance magnétique détectée optiquement (ODMR) dans des polytypes hexagonaux, dopés n , irradiés avec des électrons de 2 MeV [154]. Les mesures de PL ont permis d'identifier les pics $V1$ et $V2$ dans la structure 4H ainsi que les raies $V1$, $V2$ et $V3$ respectivement localisées à 1,368, 1,398 eV et 1,434 eV dans la phase 6H. La décomposition des spectres d'ODMR a montré que l'origine de ces signaux ne pouvait provenir que de transitions entre un état triplet et un état singulet. Ce modèle étant incohérent, d'une part, avec celui de V_{Si}^- du fait de son nombre impair d'électrons et d'autre part, avec celui de V_{Si}^{2-} étant donné les niveaux de Fermi attendus après irradiation et l'énergie des raies de luminescence observées, les auteurs ont retenu l'hypothèse de la monolacune de silicium neutre V_{Si}^0 . Une étude supplémentaire d'ODMR, accomplie par Son *et al.* [144], a permis l'identification du signal $L3$, après recuit à 750 °C d'un cristal irradié avec des électrons de 2,5 MeV, coïncidant avec le spectre de LTPL observé dans la région 0,9-1,13 eV avec une ZPL à 1,121 eV. La théorie prédit qu'il devrait être associé au complexe $V_C C_{Si}$ [155].

En constatant de grandes similitudes entre les cinétiques de recuit du centre RPE T_1 et de la raie 0-phonon E introduits par des électrons de 1 MeV dans une couche mince de 3C-SiC [118], Itoh *et al.* ont démontré que ce signal de photoluminescence est imputable à la monolacune de silicium dans son état de charge une fois négatif.

Le centre D_1 compte parmi les défauts les plus abondamment étudiés dans le carbure de silicium [156, 157]. La raison en est que sa persistance jusqu'à des températures voisines de 1700 °C [158] peut se révéler problématique pour le bon fonctionnement des futurs composants électroniques à base de SiC. Il a été observé dans des matériaux bruts de croissance élaborés par CVD [159–163], HTVCD [164] ou encore par MBE [165]. Sa concentration augmente néanmoins sensiblement après recuit d'échantillons irradiés avec des ions [156], des électrons [118, 166] ou encore des neutrons [167]. Le signal de photoluminescence du centre D_1 consiste en trois raies 0-phonon notées $L1$, $L2$, $L3$ respectivement localisées à 2,625, 2,600, 2,570 eV dans le 6HSiC [159] et en une seule ZPL (Zero Phonon Line) dans les structures 4H et 3C-SiC située à 2,901 eV pour la première [160, 168] et à 1,972 eV pour la seconde [169]. Ce défaut est indifféremment observé dans les matériaux de type n ou p [156, 166]. La littérature abonde de propositions pour tenter de déterminer sa nature. Citons pour exemple, l'hypothèse de la bilacune $V_{Si} V_C$ [170] ou encore celle du complexe $V_{Si} N_C$ [126]. Les modèles les plus récents suggèrent, pour leur part, l'implication de défauts d'antisites isolés [171] ou associées par paires [172] ou bien encore de l'antisite de silicium isolé [171].

Un autre défaut persistant au-delà de 1700 °C est associé au centre D_2 . Il a été observé dans les matériaux bruts de croissance [163] ou irradiés avec différents types de particules [173]. Différentes études expérimentales entreprises dans le polytype 6H-SiC tendent à montrer qu'il pourrait impliquer des impuretés telles que le phosphore [66] et le bore [174].

Les résultats anciens acquis au moyen de la **spectroscopie transitoire des niveaux profonds** par Nagesh *et al.* [175] ont révélé que 90 % des défauts générés lors de l'irradiation neutronique d'une couche mince de 3C-SiC dopée n se situent dans le premiers tiers inférieur de la bande interdite. Une étude plus spécifique accomplie par ces mêmes auteurs [176] a permis d'identifier trois centres accepteurs $H1$, $H2$ et $H3$ localisés entre 0,18 et 0,51 eV au-dessus du maximum de la bande de valence.

Dans des cristaux de 6H-SiC irradiés avec des électrons de 2 MeV, Aboelfotoh *et al.* [177] ont mis en évidence une première paire de signaux notés $E1/E2$ pour lesquels la monolacune de carbone serait probablement impliquée. Un second doublet de signaux $Z1/Z2$ également détecté dans des échantillons irradiés avec des atomes de deutérium ou d'hydrogène de 300 keV [177], a été associé à la monolacune de silicium.

Pour terminer, Storasta *et al.* [178] ont découvert un centre accepteur profond $HS1$ situé à 0,34 eV au-dessus du maximum de la bande de valence dans des cristaux de 4H-SiC irradiés avec des protons de 2,9 MeV après recuit à différentes températures. Ces auteurs ont montré que ce signal peut être corrélé avec celui du centre D_1 observé en photoluminescence.

1.6.5.2 Recuit des défauts d'irradiation dans SiC

Les applications potentielles du SiC nécessitent de connaître l'évolution sous recuit des défauts ponctuels. En effet, un traitement thermique à haute température est nécessaire après implantation de dopants en microélectronique afin de recouvrer la conductivité électrique du matériau et les utilisations de SiC en réacteur le soumettront également à des températures élevées. De nombreuses études ont été menées pour comprendre les mécanismes de diffusion et de recuit des défauts ponctuels dans le carbure de silicium. Le Tab. 1.12 dresse le bilan des différents stades de recuit observés expérimentalement et précise les processus physiques associés.

Défaut	Polytype (dopage)	Stade de recuit	Processus	Technique de caractérisation	Ref.
V_{Si}	3C et 6H (n)	150 °C	Migration interstitiel	SAP	[145, 179]
V_{Si}	3C et 6H (n)	750 °C	Migration lacune	RPE, SAP	[145, 150]
V_C	4H (p)	1100-1600 °C	Migration lacune	photo-RPE	[180, 181]
$(C_{sp})_2^+$	3C (p)	150-350 °C	Dissociation (??)	RPE	[146]
$(C_{sp})_2^0$	6H	200-240 °C	Dissociation (??)	RPE	[182]
$V_{Si}V_C$	4H (p)	1100 - 1400 °C	Migration lacune	RPE	[183]
	6H (n)	900-1470 °C	Migration lacune	SAP	[179]

TAB. 1.12 – Stades de recuit observés expérimentalement dans les différents polytypes de SiC et processus proposés.

Les défauts primaires dans SiC semblent être, pour l'essentiel, stables à la température ambiante. Kawasuso *et al.* [184] ont utilisé la SAP pour étudier le recuit d'échantillons de 6H-SiC type *n* irradiés avec des électrons de 3 MeV. Ils ont déterminé que le recuit des lacunes de silicium s'effectue à 750 °C, ce qui correspond à une énergie d'activation de 2,2 eV. Les implications de la lacune de carbone et de la bilacune carbone-carbone suggérées par ces mêmes auteurs pour des stades de recuit à plus hautes températures ont depuis lors été reconsidérées.

En observant l'évolution de l'intensité des signaux positons et RPE avec la température de recuit, Itoh *et al.* [185] ont déterminé que, de la même manière, les lacunes de silicium disparaissent à 750 °C dans des monocristaux de 3C-SiC irradiés avec des protons et des électrons. Ils ont de plus montré que la concentration en lacunes de silicium diminue dès 150 °C et attribuent ce stade de recuit à la recombinaison des paires de Frenkel proches. D'après Aboelfotoh *et al.* [177] les signaux E1/E2 observés après des irradiations aux électrons de 2 MeV et attribués à la lacune de carbone présentent plusieurs étapes de recuits entre 200 et 300 °C pouvant correspondre à une disparition des états de charges neutre et positif du défaut tandis qu'un recuit à 1400 °C serait nécessaire à la disparition de l'état négatif.

Polity *et al.* [179] ont mené une étude par annihilation de positons identifiant plusieurs étapes de recuit dans des échantillons 6H-SiC type *n* irradiés avec des électrons de 2 MeV. Contrairement à ce qui est observé dans le silicium, aucun stade de recuit n'est détecté en-dessous de la température ambiante. La première étape de recuit se situe entre 25 et 300 °C et son attribution à la disparition de la lacune de carbone V_C est aujourd'hui discutée. La seconde étape entre 300 et 750 °C correspond à la disparition des monolacunes de silicium V_{Si} et la dernière étape à plus hautes températures (900-1470 °C) est attribuée à l'annihilation d'un défaut plus stable, vraisemblablement la bilacune $V_{Si}V_C$.

Ling *et al.* [186] ont observé par annihilation de positons des stades de recuit similaires dans des cristallins 6H-SiC non irradiés, puisqu'ils ont détecté la disparition de la monolacune de silicium autour de 650 °C, température à partir de laquelle le temps de vie de la bilacune $V_{Si}V_C$ est mesuré. Il est dès lors légitime de penser que le processus observé correspond à celui de l'agglomération des monolacunes pour former les bilacunes.

La récente attribution des signaux de RPE P6/P7 à la bilacune $V_{Si}V_C$ permet de comparer le stade de recuit (900-1400 °C) observé par Polity *et al.* à l'évolution de l'intensité des signaux

P6/P7 détectés par Lingner *et al.* [183] après irradiation avec des électrons dans le 6H-SiC type *n*. L'intensité de ces signaux est maximale après recuit à 1100 °C puis le stade de recuit se produit entre 1100°C et 1400°C où les signaux disparaissent. Les stades de recuit observés par les deux techniques sont donc très proches, et c'est peut-être le recuit d'un défaut différent de la bilacune $V_{Si}V_C$ qui est détecté par annihilation de positons entre 900 et 1100 °C. Après irradiation avec des protons de 5 MeV de monocristaux 6H-SiC type *n*, l'annihilation de positons a mis en évidence plusieurs étapes de recuits similaires à celles observées après irradiations aux électrons [187]. Ces trois étapes : 100-300 °C, 700-800 °C et 1000-1100 °C, sont respectivement attribuées aux recombinaisons lacunes-interstitiels, à la migration des lacunes et à la disparition des bilacunes $V_{Si}V_C$. La monolacune de carbone disparaît quant à elle à une température beaucoup plus élevée, puisque son signal RPE, détecté par Zolnaï *et al.* [180] après irradiation de monocristaux 4H-SiC type *p* avec des électrons de 2,5 MeV, peut encore être détecté (en concentration très faible) après recuit à 1600 °C. Enfin, le di-interstitiel carbone-carbone, fréquemment observé en RPE, disparaît à basse température à la fois dans le polytype 6H [182] et dans le polytype 3C [146]. Les stades de recuit mesurés vont en effet de 150 à 350 °C dans 3C-SiC (signal *T5*) et de 200 °C à 240 °C dans 6H-SiC (signal *E13*).

1.7 Conclusion du chapitre I

Les propriétés remarquables du carbure de silicium en font un candidat de premier choix pour suppléer, à court ou moyen terme, au silicium et à d'autres semiconducteurs pour des usages en conditions hostiles. Si les structures hexagonales sont principalement destinées à des utilisations en microélectronique, la forme cristallographique 3C est, à priori, celle dont les caractéristiques se prêtent le mieux à l'application *réacteurs du futur* qui nous concerne tout particulièrement. La présente thèse s'inscrit, en effet, dans le cadre du CPR ISMIR dont l'objectif était de simuler et d'évaluer le comportement en réacteur du carbure de silicium afin d'obtenir des données fondamentales sur les effets d'irradiation dans ce matériau susceptible d'être employé comme barrière de confinement du combustible dans les prochains générateurs de quatrième génération.

Cette étude est donc essentiellement focalisée sur le polytype cubique de SiC. Parce que les procédés d'élaboration ont longtemps été très difficilement maîtrisés, les résultats expérimentaux sont encore peu nombreux dans ce matériau. Ils ont, pour l'essentiel, été acquis en RPE, en SAP, en DLTS et en LTPL qui sont des techniques de mesures particulièrement bien adaptées pour étudier les défauts d'irradiation générés par des électrons. Aussi, les défauts ponctuels générés sont bien plus stables que ceux du silicium puisqu'ils persistent pour l'essentiel jusqu'à des températures bien supérieures à l'ambiante. Il est donc primordial d'étudier également leur stabilité thermique car leur présence peut affecter gravement les propriétés mécaniques du SiC à haute température.

Nous proposons ainsi d'étudier les effets d'irradiation induits par différents types de particules incidentes dans ce matériau puis d'analyser l'incidence d'un traitement thermique sur leur évolution. Pour mener à bien ces expériences, nous utiliserons les techniques de résonance paramagnétique électronique et de photoluminescence à basse température, particulièrement complémentaires. Pour l'interprétation des résultats, nous nous appuierons aussi bien sur des expériences précédentes que sur différents travaux de modélisation. Nous apporterons également notre contribution à la détermination de l'énergie seuil de déplacement dans le sous-réseau silicium du 3C-SiC qui fait depuis de nombreuses années, l'objet d'un débat passionné dans la communauté du SiC. Cette grandeur est essentielle car elle conditionne directement les effets d'irradiation dans le carbure de silicium.

Chapitre 2

Moyens expérimentaux

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des moyens expérimentaux employés pour la réalisation de notre étude. Les dispositifs d'irradiation seront évoqués dans une première partie. Nous présenterons, tout d'abord, les cyclotrons installés au CERI et au GANIL et mettrons l'accent sur l'accélérateur Van de Graaff d'électrons du LSI. L'utilisation prédominante de ce dernier nous impose effectivement de décrire précisément l'installation. Nous évoquerons ensuite les outils employés pour déterminer les principaux paramètres définissant une expérience d'irradiation tels que la température, la fluence et l'énergie des particules incidentes.

La séparation spatiale importante ainsi que la distribution homogène en volume des défauts ponctuels induits par une irradiation électronique sont favorables pour un grand nombre de techniques de caractérisation. Dans le cadre de cette thèse, nous choisissons d'associer la LTPL et la RPE. Aussi, la description de ces deux outils spectroscopiques fait l'objet de la seconde partie de ce chapitre. Les rudiments de théorie de chacune sont tout d'abord brièvement rappelés. La présentation des dispositifs employés est ensuite soigneusement détaillée. Nous décrivons, dans un premier temps, le dispositif optique de photoluminescence dont nous avons assuré la mise en œuvre pour permettre la réalisation de manipulations hors ligne et plus originalement, *in situ*, en bout de ligne de faisceau de l'accélérateur Van de Graaff du LSI. Nous détaillons, dans un second temps, les évolutions apportées sur l'appareillage de RPE de notre laboratoire afin de pouvoir réaliser des mesures sous éclairage.

2.2 Dispositifs d'irradiation

L'étude des défauts ponctuels induits par des électrons, des protons et des ions carbone dans le polytype cubique du carbure de silicium nécessite l'emploi de différentes technologies dont nous exposons ici le principe. Dans chaque cas, nous évoquons les grandes lignes du protocole expérimental suivi pour la réalisation des irradiations.

2.2.1 Cyclotrons du CERI (H^+) et du GANIL (ions lourds)

Le cyclotron est un type d'accélérateur circulaire au sein duquel les particules placées dans un champ magnétique suivent une trajectoire en forme de spirale et sont accélérées par un champ électrique alternatif à des énergies allant de quelques MeV à plusieurs centaines de MeV. Nos échantillons irradiés avec des protons et des ions carbone proviennent des campagnes d'irradiation menées par Kerbirou [153] dont nous détaillons, à présent, les conditions opératoires.

2.2.1.1 Dispositif du CERI

L'appareil installé au Centre d'Etudes et de Recherches par Irradiation (CERI) à Orléans est un cyclotron isochrone à énergie variable qui produit des faisceaux de grande intensité d'ions légers dans les gammes d'énergies moyennes [188]. Les particules accélérées sont des deutons, alphas, hélions et protons. La plage d'énergie utilisable pour ces derniers s'étend typiquement entre 5 et 38 MeV pour une intensité maximale de 40 μA . Les variations du courant sont suivies lors de l'irradiation grâce à une chambre d'ionisation préalablement calibrée par rapport à une cage de Faraday. La température du porte-échantillon est régulée à 20 °C durant l'irradiation par l'intermédiaire d'un refroidissement par circulation d'eau. Après avoir traversé les deux feuilles de titane de la chambre d'ionisation, épaisse de 25 μm chacune, l'énergie des protons qui arrivent sur la cible n'est en réalité que de 11,4 MeV. Nous utilisons néanmoins la valeur de 12 MeV tout au long de ce travail. Les échantillons ont été irradiés sous vide, à la température de 300 K sur un support refroidi par circulation d'eau. Toutefois, afin de limiter l'échauffement, le courant sur cible a été limité de sorte que le flux n'excède pas $10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ environ.

2.2.1.2 Dispositif du GANIL

Le Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) à Caen permet d'obtenir trois gammes d'énergies différentes pour des ions allant du carbone à l'uranium [189]. Produit par la source d'ions, le faisceau est accéléré par un ensemble de cyclotrons. La sortie dite *moyenne énergie* utilisée pour nos irradiations se situe après le passage des ions dans le premier cyclotron ; les ions multichargés ont alors une énergie d'environ 10 MeV par unité de masse atomique (11 MeV par nucléon dans notre cas, soit des ions carbone C^{+} de 132 MeV). Les irradiations ont été menées à bien par Emmanuel Balanzat du Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL). Afin d'irradier une zone de plusieurs centimètres carrés de façon homogène, le faisceau initialement focalisé est balayé horizontalement et verticalement à l'aide de dipôles. De plus, le flux est contrôlé grâce à un détecteur plein constitué de trois feuilles métalliques : 0,8 μm d'aluminium, 1 μm de titane et encore 0,8 μm d'aluminium. Le principe de la mesure a été décrit par Bouffard *et al.* [190]. Au cours de l'irradiation, un flux suffisamment bas, de l'ordre de $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, a été choisi pour éviter une trop forte élévation de la température du matériau (le porte-échantillon n'étant pas refroidi). Les cristaux ont été collés à la laque d'argent sur un porte-échantillon puis irradiés à température ambiante, sous vide, à l'énergie de 132 MeV.

2.2.2 Accélérateur Van de Graaff du LSI (e^{-})

L'accélérateur électrostatique de type Van de Graaff [Annexe A] est notre principal outil d'irradiation. Il fonctionne à des énergies variant continûment depuis 250 keV jusqu'à 2,5 MeV environ et peut fournir un faisceau homogène d'électrons d'intensité maximale de 250 μA focalisable à volonté sur une surface comprise entre 0,5 et 1 mm^2 .

2.2.2.1 Présentation de l'installation

L'installation du LSI comporte deux voies d'irradiation. Une première salle de tir (SC1) est destinée à l'irradiation à basse température tandis que la seconde (SC2) permet d'irradier à une température supérieure ou égale à 300 K.

Ligne basse température

Le dispositif cryogénique, placé en SC1, est constitué d'un cryogénérateur délivrant une puissance maximale de 80 W à la température de 20 K et d'un cryostat [191]. Le fluide cryogénique est de l'hydrogène liquide qui circule en circuit fermé entre ces deux appareils. Le choix de l'hydrogène par rapport à l'hélium liquide répond au besoin de thermalisation sous flux des échantillons. En effet, sa chaleur latente de vaporisation est beaucoup plus élevée que celle de l'hélium.

Le cryostat réserve d'hydrogène, baptisé *VINKAC*, se termine en partie basse par une bride sur laquelle vient se fixer la queue à fenêtres du cryostat appelée *FLOVAR*. Le bain d'hydrogène

s'étend sur deux millimètres de part et d'autre de l'échantillon si celui-ci a une épaisseur nulle et est isolé du vide, entre tenu sur le trajet des électrons, par deux fenêtres d'inox de $25\ \mu\text{m}$ d'épaisseur entre lesquelles vient se loger le porte-échantillon. Bien qu'étant la façon la plus efficace de refroidir la pièce à irradier, l'inconvénient de ce dispositif est la perte d'énergie des électrons au passage des fenêtres, d'une part et dans l'épaisseur du liquide d'hydrogène, d'autre part. Pour nos irradiations, nous limitons le flux, caractérisant le nombre de particules reçues par la cible par centimètre carré et par seconde, à $10^{14}\ \text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ environ pour limiter l'échauffement de l'échantillon et prévenir tout effet de caléfaction.

Ligne haute température

La ligne de faisceau haute température se termine en SC2 par une enceinte d'irradiation adaptée au type d'expérience à réaliser. Parmi toutes celles disponibles au laboratoire, nous utiliserons exclusivement l'enceinte *CIRANO*. Dans ce cas, le cristal à irradier est disposé sur un socle refroidi par de l'eau circulant en circuit ouvert. Il est ensuite recouvert d'une feuille de cuivre épaisse de $25\ \mu\text{m}$, le maintenant soigneusement positionné sur le porte-échantillon dans le but d'assurer une bonne thermalisation. L'irradiation s'effectue sous atmosphère neutre d'hélium afin de s'affranchir d'éventuelles réactions d'oxydation ainsi que de l'échauffement excessif de l'échantillon. L'utilisation d'un diaphragme de diamètre bien calibré permet d'irradier une surface comprise entre 20 et $40\ \text{mm}^2$ avec un flux d'électrons voisin de $10^{14}\ \text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ pour que la température, mesurée au moyen d'un thermocouple placée sur le porte-échantillon, n'excède jamais $20\ ^\circ\text{C}$ pendant le processus d'endommagement.

2.2.2.2 Déroulement d'une irradiation

La fluence et l'énergie des particules incidentes constituent deux paramètres essentiels décrivant une expérience d'irradiation et elles doivent donc être mesurées avec la meilleure précision possible.

Détermination de l'énergie des électrons incidents

L'énergie initiale des électrons, donnée par la valeur de la haute tension du tube accélérateur, ne correspond pas rigoureusement à celle enregistrée à la surface du matériau à irradier. En effet, selon que l'on considère l'un ou l'autre des dispositifs d'irradiation décrits ci-avant, il est nécessaire de tenir compte des pertes énergétiques provoquées par la traversée des feuilles d'inox et de cuivre ou encore de l'épaisseur d'hydrogène liquide dans la queue à fenêtres FLOVAR. Ces informations sont fournies par la simulation PENELOPE (PENetration and Energy Loss of Positrons and Electrons) [Annexe B] qui est un logiciel basé sur la méthode de Monte-Carlo et entièrement dédié aux interactions électron-matière. Il considère, pour une énergie incidente donnée, des collisions élastiques avec les noyaux, inélastiques avec les électrons et du rayonnement de freinage en fonction de la composition et de la densité du matériau pénétré. Nous donnons dans le Tab. 2.1, les écarts absolus entre différentes énergies de faisceau d'électrons données à la sortie du tube accélérateur E_{init} avec celles calculées par PENELOPE à l'entrée de l'échantillon E_{ech} , en fonction du dispositif d'irradiation employé. Nous observons que la correction à apporter diminue en pourcentage à mesure que l'énergie des électrons incidents augmente. Elle est systématiquement plus importante dans le cas d'une irradiation à basse température du fait de l'épaisseur supplémentaire d'hydrogène liquide à traverser dans FLOVAR.

Calcul de la fluence

La fluence ϕ correspond au nombre d'électrons incidents par unité de surface sur le matériau cible. Pour ce qui concerne les irradiations réalisées dans *CIRANO*, il est possible de déterminer directement sa valeur à partir de la charge Q mesurée au niveau du socle en cuivre sur lequel repose l'échantillon. Cependant, Q résulte du nombre d'électrons incidents diminué de la fraction absorbée par le système (film de cuivre-échantillon-socle). Il est donc impératif de corriger la charge mesurée du rendement η d'électrons absorbés pour connaître la fluence réelle sur l'échantillon. η peut être calculé théoriquement, à l'aide du logiciel PENELOPE ou bien mesurée expérimentalement. Dans

Dispositif FLOVAR			Dispositif CIRANO		
E_{init} (keV)	E_{ech} (keV)	Ecart absolu (%)	E_{init} (keV)	E_{ech} (keV)	Ecart absolu (%)
1000	920	8	1000	980	2
470	375	25	500	475	5
350	240	45	240	215	11

TAB. 2.1 – Ecarts absolus (en %) entre différentes énergies de faisceau d'électrons données à la sortie du tube accélérateur E_{init} avec celles calculées par la simulation PENELOPE à la surface de l'échantillon irradié E_{init} , en fonction du dispositif d'irradiation utilisé.

ce dernier cas, il est nécessaire d'estimer le rapport des courants mesurés sur une cage de Faraday (i_F), disposée derrière l'échantillon et sur une cage escamotable (i_{esc}), située en amont de celui-ci. Cette démarche expérimentale est également suivie lors d'une irradiation dans FLOVAR.

La fluence est alors précisément déterminée au moyen de l'expression suivante, où d représente le diamètre d'un diaphragme que le faisceau d'électrons incident traverse avant d'atteindre le porte-échantillon et e caractérise la charge d'un électron ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C) :

$$\phi = \frac{4Q}{\pi d^2 e \eta} \frac{i_{esc}}{i_F} \quad (2.1)$$

Pendant la phase d'endommagement, la fluence est mesurée par un intégrateur de courant *Ortec 439*. Cet appareil est conçu pour déterminer la valeur moyenne des impulsions assimilées par une cage de Faraday et les digitaliser en impulsions de sortie. Ces dernières sont interprétées par un compteur *Ortec 994* de sorte qu'à chaque instant le nombre de charges élémentaires ayant traversé l'échantillon soit précisément connu. La chaîne d'acquisition est asservie à notre programme Labview qui se charge de gérer une séquence d'irradiation en enregistrant différents paramètres en temps réel, tels que la fluence, le courant de faisceau ou encore la température de l'échantillon.

2.3 Photoluminescence à basse température (LTPL)

La photoluminescence (PL) est la première des deux techniques d'analyse spectroscopique utilisées pour la caractérisation des défauts ponctuels dans le 3C-SiC. Après avoir rappelé quelques notions théoriques, nous décrivons les dispositifs expérimentaux mis au point dans le cadre de cette thèse.

2.3.1 Théorie

La photoluminescence est le résultat de l'interaction électron-photon dans le matériau. En effet, dans une expérience de PL, des paires électron-trou sont créées de manière non résonnante à l'aide de l'excitation optique induite par une source lumineuse plus ou moins monochromatique et d'énergie généralement supérieure à la valeur de bande interdite du semiconducteur. Aussi, pour retrouver l'équilibre thermodynamique, ce dernier va relaxer et les paires électron-trou se recombiner au moyen de différents processus faisant intervenir, soit des photons, soit des phonons. Chacun des chemins de recombinaisons radiatives possibles a une énergie et donc une longueur d'onde bien déterminée, caractéristique notamment du défaut éventuellement impliqué. L'analyse du spectre de PL permet ainsi de remonter, dans certains cas, aux niveaux fondamentaux pour les électrons et les trous et donc au gap, mais surtout à certains niveaux profonds ou peu profonds dans la bande interdite tels que ceux introduits par les impuretés et les défauts d'irradiation.

2.3.1.1 Mécanismes de recombinaison

Les recombinaisons des paires électron-trou générées par la photoexcitation sont dites radiatives s'il y a production d'un photon tandis qu'elles sont qualifiées de non radiatives si l'énergie absorbée est réémise sous forme de phonons (création de chaleur). L'importance relative de ces deux canaux de relaxation dépend de plusieurs facteurs tels que la température et la longueur d'onde d'excitation.

On distingue généralement deux types d'émission de PL :

- l'émission intrinsèque, proche de l'énergie de la bande interdite. Elle est associée à la recombinaison des électrons de la bande de valence avec les trous de la bande de conduction,
- l'émission extrinsèque, d'énergie inférieure au gap, associée à la présence d'impuretés et de défauts.

La Fig. 2.1 illustre les principaux mécanismes de recombinaisons radiatives possibles :

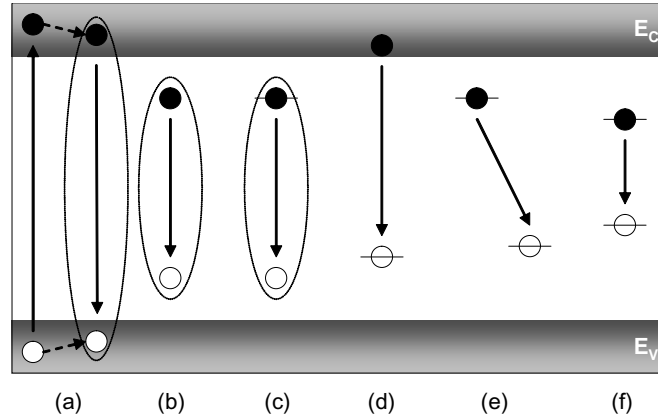


FIG. 2.1 – Principaux mécanismes de recombinaisons observées en photoluminescence.

- (a) Si l'énergie du photon incident est nettement supérieure à la valeur du gap, les électrons et les trous sont éjectés profondément dans les bandes de conduction (E_C) et de valence (E_V). Cependant, en un temps très court, les porteurs de charge relaxent vers les minima de bande en émettant des phonons. Il s'ensuit une recombinaison bande à bande. Dans les matériaux à gap indirect, les transitions optiques ne se produisent que si la règle de conservation de la quantité de mouvement est satisfaite. Ceci implique l'intervention d'un phonon lors de la recombinaison et par conséquent un signal beaucoup plus faible que pour les transitions directes. Les énergies des phonons en X, Γ et L, déterminées expérimentalement dans le 3C-SiC [16, 192], sont reportées dans le Tab. 2.2.

Mode phonon	X	L	Γ
TA	46,3	32,5	
LA	79,4	75,6	
TO	94,4	95,0	98,7
LO	102,8	103,9	120,5

TAB. 2.2 – Energie (en meV) des phonons TA (transverse acoustique), LA (longitudinal acoustique), TO (transverse optique) et LO (longitudinal optique) aux points X, L et Γ de la zone de Brillouin dans le 3C-SiC [16].

- (b) Lorsque le photon est absorbé, créant une paire électron-trou, l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou entraîne la formation d'un état excité dans lequel les deux particules restent liées à la manière d'un atome d'hydrogène : cet état excité qui porte le nom d'exciton

(paire électron-trou non recombinée) a une énergie de formation inférieure au gap du matériau. L'énergie libérée lors de la recombinaison d'un exciton est égale à la valeur du gap excitonique E_{gx} :

$$h\nu = E_{gx} = E_g - E_x \quad (2.2)$$

où E_g est la valeur du gap donnée par l'Eq. (1.1). E_x représente l'énergie de liaison de l'exciton [193]. Cette quasi-particule, appelée *exciton libre*, est caractérisée par une grande mobilité et une faible énergie de liaison. Il migre librement dans le cristal jusqu'à se recombiner par processus radiatif ou non radiatif ou bien encore jusqu'à rencontrer un défaut. Si l'exciton est localisé dans l'espace réel et conséquemment délocalisé dans l'espace réciproque, l'énergie libérée lors de sa recombinaison fait uniquement intervenir des photons : ce sont les raies 0-phonon notées ZPL (Zero Phonon Line). Une partie de l'énergie peut être dissipée sous forme de phonon (vibration du réseau) : ce sont les répliques phonons (raies à 1-phonon et multiphonons). D'un point de vue pratique, l'existence de l'exciton libre est associée aux matériaux très purs. Leur existence constitue donc un excellent critère pour vérifier cette qualité.

- (c) Dans certaines circonstances, l'énergie de liaison d'un exciton peut être augmentée par la présence d'un défaut tel qu'une impureté neutre ou ionisée. L'énergie est un critère fondamental qui conditionne l'existence d'un tel complexe. Quand l'exciton est au voisinage de l'impureté, il est énergétiquement favorable que l'exciton reste en son voisinage. Il devient alors lié à l'impureté et est appelé *exciton lié* (Bound Exciton BE) ou complexe exciton-impureté. L'exciton lié peut renseigner sur la nature de l'impureté. Notons que l'énergie de liaison de ce complexe n'est pas seulement déterminée par l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou mais aussi par le potentiel local créé par le défaut.

Il est important de préciser que les transitions directes pour les excitons liés sont observées dans les semiconducteurs à gap indirect. En effet, le donneur ou l'accepteur est localisé dans l'espace réel. Il peut alors en être de même pour l'exciton lié. Cette localisation dans l'espace réel entraîne une délocalisation dans l'espace réciproque et donc un recouvrement possible des fonctions d'onde de l'électron et du trou. Ainsi une transition directe sera observée.

- (d) L'électron ou le trou peut relaxer directement depuis son extremum de bande sur un défaut en émettant un photon.
- (e) Lorsqu'un électron piégé sur un atome donneur se recombine avec un trou piégé sur un atome accepteur, on parle de recombinaison donneur-accepteur. Le photon associé a une énergie :

$$h\nu_{DA} = E_g - (E_D - E_A) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon R} \quad (2.3)$$

où R est la distance entre les deux atomes ionisés, E_D et E_A sont, respectivement, l'énergie d'ionisation du donneur et de l'accepteur. Si R est faible, sa variation discrète va entraîner une variation quantifiée de l'énergie : on aura des raies discrètes. Dans le cas où les quantités de dopants sont faibles, R est grand : les raies se confondent en un continuum dont la limite inférieure est donnée par :

$$h\nu_{min} = E_g - (E_D + E_A) \quad (2.4)$$

Dans le SiC, les recombinaisons liées aux paires donneur-accepteur (DAP) ont été fréquemment observées [194, 195]. L'intensité des bandes d'émission donneur-accepteur est représentative de la compensation du matériau puisqu'elle souligne la présence de deux impuretés de type opposé.

- (f) Le dernier mécanisme illustre une transition interne depuis l'état excité d'un défaut, après capture d'un porteur, vers un état de moindre énergie.

Les recombinaisons radiatives et non radiatives sont des processus en compétition. Les mécanismes de recombinaisons non radiatives les plus courants sont :

- la recombinaison par émission multiphonons sur les défauts cristallins,
- les recombinaisons de surface par la discontinuité des liaisons atomiques et l'adsorption d'atomes étrangers,
- la recombinaison Auger. Ce mécanisme est prépondérant dans le cas des matériaux fortement dopés ou lorsque la densité des porteurs excédentaires est très élevée (régime de forte injection). Parce qu'il est en compétition avec les autres mécanismes de recombinaison, cet effet peut réduire sensiblement l'intensité de photoluminescence.

2.3.1.2 Effet de la température

On peut montrer [196] que la probabilité du processus de recombinaison multi-phonon (non radiative) W^{MP} augmente rapidement avec la température à cause du phénomène d'extinction de la luminescence. Le rendement lumineux $\eta = W^R / (W^R + W^{MP})$, expression dans laquelle W^R représente la probabilité du processus de recombinaison radiative indépendant de la température, prend la forme :

$$\eta = \frac{1}{1 + W^{MP}/W^R} = \frac{1}{1 + K \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)} \quad (2.5)$$

où K est une constante dépendant peu de la température. Dans la théorie classique des diagrammes de configuration de type Mott-Seitz, applicable aux isolants, E_A correspond à une hauteur de barrière d'activation entre la courbe de configuration de l'état fondamental et celle de l'état excité du centre de luminescence considéré [196]. Pour les semiconducteurs, l'extinction de luminescence peut correspondre, par exemple, à la capture d'électrons excités (depuis la bande de valence) par un centre luminescent (niveau dans le gap proche du maximum de la bande de valence). Aussi, l'électron excité à partir de ce centre ne peut y retourner et se retrouve ainsi piégé sur un défaut ou une impureté. S'il y a suffisamment de défauts, c'est l'activation thermique qui domine et E_A correspond à une profondeur de piège, beaucoup plus faible que dans la théorie de Mott [197].

On perçoit donc à présent tout l'intérêt de la basse température pour favoriser les processus de recombinaisons radiatives. Pour certains matériaux, comme SiC, il est même indispensable de disposer d'une expérience de photoluminescence à basse température (LTPL pour *Low Temperature PhotoLuminescence*).

2.3.2 Dispositifs expérimentaux

2.3.2.1 Mesures hors ligne

Pour accomplir ce travail de thèse, nous avons tout d'abord conçu un dispositif de photoluminescence puis programmé un logiciel d'acquisition et de traitement du signal sous Labview. La Fig. 2.2 propose un schéma synoptique des différents éléments constituant notre dispositif de LTPL :

- (1) La source primaire utilisée est un oscillateur femtoseconde titane :saphir (Ti :Sa) doublé en fréquence à 400 nm (3,1 eV). Il délivre une puissance moyenne maximale d'environ 40 mW. Le milieu de gain est un barreau de saphir dopé aux ions titane Ti^{3+} , pompé par un laser continu de type NdYV0₃ doublé en fréquence à 530 nm (2,34 eV) et délivrant une puissance nominale de 4 W. Ce laser de pompe peut aussi être directement utilisé comme source d'excitation de l'échantillon.
- (2) Le faisceau de lumière est guidé jusqu'à une lentille achromatique, comme c'est le cas pour toutes celles utilisées dans notre dispositif, focalisant la lumière sur l'échantillon à étudier.
- (3) Un cryogénérateur de type *Displex* permet d'atteindre une température de 10 K. Un porte-échantillon en cuivre est vissé à l'extrémité du doigt froid sur lequel sont disposés des sondes de température CLTS (Cryogenic Linear Temperature Sensor) et Pt (Platine) ainsi qu'un enroulement chauffant permettant de contrôler et réguler finement la température entre 10 et 300 K.

- (4) La collection de la photoluminescence est réalisée dans une configuration proche de la rétrodiffusion en prenant soin de s'affranchir des réflexions spéculaires du laser à la surface de l'échantillon et sur le hublot en verre suprasil du cryogénérateur. Une lentille de grand diamètre permet d'obtenir un faisceau parallèle afin d'optimiser le fonctionnement des filtres *notch* ou passe-bas qui éliminent la longueur d'onde d'excitation. Une dernière lentille focalise la lumière sur la fente d'entrée d'un spectromètre.
- (5) Le spectromètre permet d'effectuer l'analyse de la répartition spectrale du rayonnement lumineux renvoyé par l'échantillon. L'ouverture de la fente d'entrée de l'instrument est ajustable à volonté mais généralement réglée à 75 μm . Le spectromètre est équipé d'une tourelle sur laquelle sont placés trois réseaux différemment gravés.
- (6) Le spectromètre *SpectraPro 275* est pourvu d'une détection multicanale beaucoup plus sensible qu'une détection simplement monocanale de type photomultiplicateur qui équipe la plupart des instruments de moyenne gamme. L'emploi d'une barrette de photodiodes de petites dimensions sensibles dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 400 et 900 nm et fonctionnant en intégrateur de lumière permet une mesure simultanée sur toute l'étendue du spectre couvert par ses 512 pixels. De plus, en amont de la barrette CCD, est placé un intensificateur d'image avec un gain de l'ordre de 10^6 , qui confère à ce détecteur une excellente sensibilité.
- (7) L'*OMA 1461* (Optical Multichannel Analyzer) intègre le signal électrique numérique envoyé par le détecteur et le convertit en un signal analogique par l'intermédiaire d'interrupteurs. Pendant le temps d'intégration réglable, ces derniers sont ouverts et le flux lumineux reçu par chaque photodiode de la barrette CCD crée un courant qui charge les capacités de l'OMA. Ensuite, les interrupteurs se ferment et la charge, proportionnelle au flux lumineux reçu pendant la durée d'intégration, est transmise à un registre à décalage.
- (8) L'OMA transmet les données mémorisées en mode série, c'est-à-dire l'une après l'autre à un rythme fixé par l'électronique de commande de la barrette CCD, soit toutes les 30 ms. Chaque train de données est précédé par un signal d'amplitude constante qui sert de point de déclenchement pour l'oscilloscope sur l'écran duquel s'affiche le spectre de photoluminescence de l'échantillon étudié.
- (9) L'automatisation du système optique, l'acquisition et le traitement des données sont assurés par un programme développé sous Labview.

Dans l'échantillon, la profondeur de pénétration d_P de la lumière excitatrice, d'intensité I et de longueur d'onde $\lambda = c/\nu$, s'exprime comme l'inverse du coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ du matériau analysé :

$$\alpha = \frac{1}{I(h\nu)} \frac{d[I(h\nu)]}{dl} \quad (2.6)$$

où l représente l'épaisseur traversée par le rayonnement incident. Tel que le montre la Fig. 2.3, Choyke *et al.* [198] ont déterminé les valeurs expérimentales de α à 300 K dans le 3C-SiC. Aussi, pour tenir compte de la légère augmentation de la bande interdite à 10 K (Eq. 1.1), une correction de 22 meV doit être apportée à ces résultats. Nous estimons ainsi à 10 μm précisément l'épaisseur de matière sondée dans le cas du laser Ti :Sa tandis qu'elle est de 152 μm pour la source NdYVO₃.

2.3.2.2 Mesures *in situ*

Avec l'aide des personnels techniques du LSI, nous avons apporté les développements technologiques nécessaires pour réaliser des expériences de LTPL en bout d'une des deux lignes d'irradiation de l'accélérateur Van de Graaff du LSI.

Une campagne de mesures *in situ* procède en plusieurs étapes. Le cryogénérateur, disposé sur la table optique, est tout d'abord couplé avec la ligne de faisceau *haute température* (Fig 2.4_a). Pour ce faire, sa position est soigneusement ajustée au moyen d'un théodolite afin de s'assurer que le cristal à irradier interceptera convenablement la trajectoire des électrons durant le processus d'endommagement. Il est, par ailleurs, possible d'imager le faisceau de particules incidentes

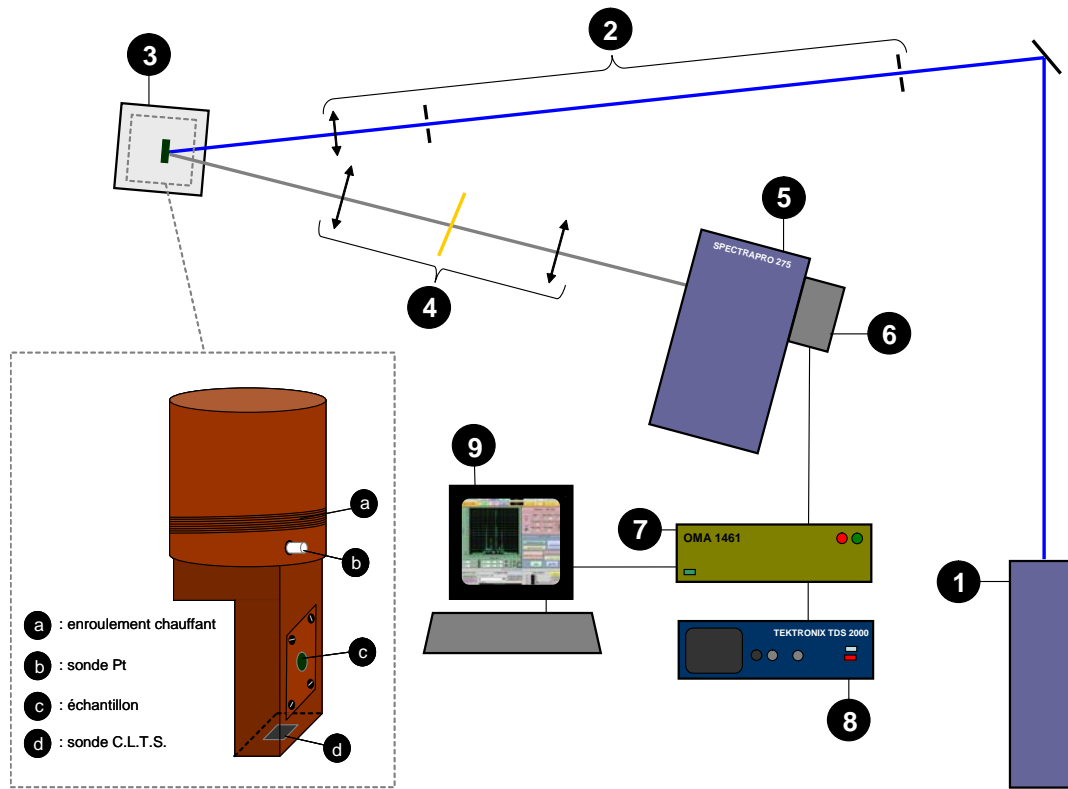


FIG. 2.2 – Synoptique du système de photoluminescence. En insert, nous représentons l'extrémité basse de la colonne en cuivre du cryogénérateur sur laquelle est vissé le porte-échantillon.

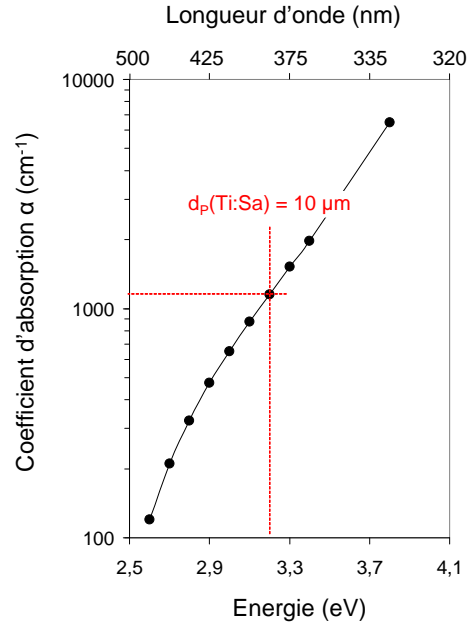


FIG. 2.3 – Coefficient d'absorption α et profondeur de pénétration, $d_P = 1/\alpha$, de 3C-SiC à 300 K [198].

en plaçant, sur le porte-échantillon du cryogénérateur, un scintillateur Kodak Lanex Fine [199] constitué de plusieurs couches de matériaux souples dont une contient un mélange de granules de phosphore sensible au rayonnement β .

Le courant de faisceau est ensuite déterminé au niveau d'un diaphragme (i_{diaph}) de diamètre $d=10$ mm monté à l'intérieur d'une pièce en T (Fig 2.4b), isolée électriquement de la ligne d'irradiation et disposée en amont du cryogénérateur. Pour ce faire, le faisceau d'électrons est légèrement dévié pour venir frapper la paroi intérieure du diaphragme. Un compteur Ortec 994 se charge alors d'accumuler le nombre de charges élémentaires Q reçues pendant le temps t nécessaire à l'acquisition du courant moyen de faisceau. La trajectoire des particules incidentes est ensuite ajustée pour procéder à l'irradiation ultérieure de l'échantillon. Le chemin idéal est obtenu lorsque tous les électrons traversent le diaphragme ($i_{diaph}=0$). Durant la phase d'endommagement, la fluence reçue par l'échantillon peut ainsi être déterminée au moyen de la relation suivante :

$$\phi = \frac{4Q}{\pi d^2 e} i_{diaph} \quad (2.7)$$

Il n'est pas nécessaire de déterminer la valeur de ϕ avec une très grande précision pour l'accomplissement de nos mesures de photoluminescence *in situ*. Nous pouvons, de fait, nous satisfaire de l'expression précédente qui ne tient pas compte des pertes électroniques dans l'enceinte du cryogénérateur. La puissance relativement limitée de ce dernier impose, par ailleurs, que le flux d'électrons soit très réduit dans le but de limiter l'échauffement du matériau irradié. Nous contrôlons la température de ce dernier au moyen d'une sonde de température Pt disposée sur la colonne en cuivre du cryogénérateur.

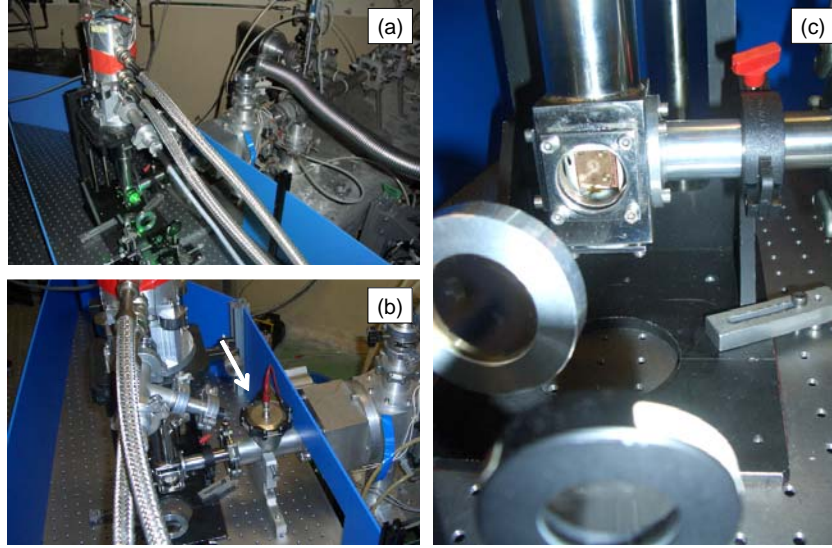


FIG. 2.4 – Prises de vue du dispositif de mesures de photoluminescence *in situ* en bout de la ligne de faisceau *haute température* de l'accélérateur Van de Graaff du LSI. La pièce en T au niveau de laquelle est effectuée la mesure du courant de faisceau préalable à l'irradiation est repérée par un flèche blanche.

Après la phase d'endommagement, la tête du cryogénérateur, solidaire du porte-échantillon, est tournée de 90° environ de sorte que le matériau irradié soit exposé au faisceau de notre laser NdYV0₃ (Fig 2.4c). Aussi, pour des raisons pratiques visant à limiter la monopolisation de l'installation, il est possible d'alimenter, au moyen d'un onduleur APS de 3 kVA, le cryogénérateur pour conserver l'échantillon à 10 K le temps d'un transfert jusqu'à notre salle d'expérience dans laquelle est installé le laser Ti :Sa. Dans ce cas, une vanne VAT permet de conserver le vide après avoir découplé le cryogénérateur de la ligne de faisceau.

2.3.2.3 Evaluation des performances du système optique

Les performances du système optique sont essentiellement conditionnées par les caractéristiques du spectromètre. L'appareil utilisé dispose d'une fente d'entrée, large de $75\ \mu\text{m}$ et est équipé d'une tourelle sur laquelle sont disposés trois réseaux échelettes, dit aussi *blazés*. Contrairement aux réseaux classiques pour lesquels le maximum d'intensité se produit pour l'ordre 0 (qui donne une image non dispersée de la source), le spectre de photoluminescence le plus intense est dans ce cas d'ordre non nul pour lequel il y a dispersion en fonction de la longueur d'onde. Il est ainsi possible d'obtenir un spectre beaucoup plus lumineux qu'avec un réseau classique. La combinaison des trois réseaux équipant notre spectromètre devrait nous permettre de travailler entre 380 et 900 nm.

Les performances de notre système de mesures sont consignées dans le Tab. 2.3. La résolution caractérise la capacité à discerner deux détails proches. En spectroscopie, à la notion de fréquence spatiale se substitue la notion d'échantillonnage en longueur d'onde. Le paramètre servant à quantifier la résolution du spectromètre est la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'une raie de calibration. Cette dernière est délivrée, pour ce qui nous concerne, par le laser NdYVO₃. En théorie cette raie devrait être réduite à une ligne, en pratique elle possède généralement un profil de Voigt. Aussi, cette résolution peut dépendre de la longueur d'onde à laquelle la mesure de calibration est effectuée. Il est donc préférable de se référer au paramètre R qui caractérise le *pouvoir résolvant effectif* du système optique. Il s'obtient, en première approximation, en divisant la FWHM (ΔL) de la raie de calibration par sa longueur d'onde λ :

$$R = \frac{\Delta L}{\lambda} \quad (2.8)$$

Réseau	Longueur d'onde de blaze (nm)	Densité de traits (traits/mm)	Pouvoir résolvant du banc optique	Plage utile de longueur d'onde (nm)
1	500	150	$4,08 \times 10^{-3}$	380 - 900
2	300	300	$4,32 \times 10^{-4}$	290 - 760
3	500	600	$2,06 \times 10^{-4}$	380 - 900

TAB. 2.3 – Paramètres de trois réseaux de diffraction utilisés dans notre système de mesure. Le pouvoir résolvant du système optique, déterminé avec une fente d'entrée de $75\ \mu\text{m}$, est également précisé.

Si l'on se réfère succinctement à la bibliographie traitant de l'étude des défauts ponctuels dans le SiC [16, 71, 118, 194, 198], nous concluons que les caractéristiques et performances de notre dispositif de photoluminescence sont tout à fait satisfaisantes pour la réalisation de notre étude.

2.3.2.4 Estimation des incertitudes sur la mesure

Lors de l'enregistrement d'un spectre de photoluminescence, les sources d'incertitudes proviennent essentiellement :

- de la prise de température au niveau de l'échantillon, en dépit du fait que la sonde CLTS soit placée au plus près de celui-ci.
- des fluctuations de la densité de puissance du faisceau laser. Le temps d'une mesure, les variations d'intensité du spectre de luminescence peuvent atteindre 5 %.
- de l'effet des vibrations mécaniques sur la mesure de température.

Les signaux de LTPL sont enregistrés après plusieurs dizaines d'accumulations afin d'optimiser le rapport signal sur bruit. Par ailleurs, nous renouvelons plusieurs fois l'acquisition d'un spectre pour limiter le risque d'erreur expérimentale. Malgré ceci, l'incertitude de répétabilité sur l'intensité d'un signal de photoluminescence est estimée à 15 % environ.

2.4 Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est utilisée en complément de la LTPL. Après un rappel concis de la théorie, nous présentons le dispositif expérimental installé au LSI ainsi que l'évolution apportée sur celui-ci pour permettre la réalisation de mesures sous éclairage.

2.4.1 Théorie

Le bagage théorique nécessaire à la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors d'une mesure de résonance paramagnétique électronique étant relativement conséquent, nous invitons le lecteur à compulser l'excellent ouvrage d'Atherton intitulé *Principles of Electron Paramagnetic Resonance* [200].

2.4.1.1 Moment magnétique dans un champ magnétique

Le spin électronique S constitue la grandeur clé en RPE. Celui-ci a été mis en évidence pour la première fois, en 1922, par Stern et Gerlach [201] lorsqu'ils observèrent la séparation en deux composantes d'un faisceau d'atomes d'argent soumis à un gradient de champ magnétique. Dirac introduisit, par la suite, l'opérateur quantique de spin associé \hat{S} , assimilable à un degré de liberté interne pour un électron et montra qu'il possède les propriétés d'un moment angulaire. Il existe alors, pour l'opérateur de spin, une base de vecteurs propres notés $|S, M_S\rangle$, où S est entier ou demi-entier, de même pour M_S appelé *moment angulaire* et prenant l'une des $2S+1$ valeurs $-S \leq M_S \leq S$ telles que :

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 |S, m_S\rangle &= S(S+1) \hbar^2 |S, m_S\rangle \\ \hat{S}_Z |S, m_S\rangle &= m_S \hbar |S, m_S\rangle\end{aligned}\quad (2.9)$$

\hat{S}_Z étant l'une des trois composantes de \hat{S} par référence aux trois axes de coordonnées cartésiennes de l'espace physique. Ainsi pour une particule de spin $S=1/2$, comme c'est le cas pour l'électron libre, les valeurs possibles du moment angulaire sont $M_S = \pm 1/2$. Le moment magnétique μ_e correspondant s'exprime comme :

$$\vec{\mu}_e = -g_e \mu_B \vec{S} / \hbar \quad (2.10)$$

où g_e est une grandeur sans dimension, égale à 2,0023, appelée *facteur g de l'électron libre* ou *facteur de Landé*, μ_B le magnéton de Bohr valant $9,274 \times 10^{-24} \text{A.m}^2$ et \vec{S} le moment intrinsèque de spin.

De même que pour les électrons, les noyaux atomiques possèdent un spin si les nombres de protons et de neutrons sont impairs. Dans ce cas, les valeurs propres de l'opérateur moment angulaire associé \hat{I} sont $\sqrt{I(I+1)}$ et les composantes \hat{I}_Z alors comprises entre $-I$ et $+I$. Classiquement, le moment magnétique nucléaire s'écrit selon :

$$\vec{\mu}_N = -g_N \mu_N \vec{S} / \hbar \quad (2.11)$$

avec g_N , le facteur g du noyau spécifique à un isotope prenant respectivement les valeurs 1,1106 et 1,4044 pour ^{29}Si et ^{13}C .

Considérons par la suite, le cas général d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ dans un champ magnétique \vec{B} . L'énergie du système est donc :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \cos \theta \quad (2.12)$$

avec $\theta = \left(\vec{\mu}, \vec{B} \right)$. En mécanique quantique, $\vec{\mu}$ est remplacé par son opérateur approprié et l'hamiltonien \hat{H} se substitue à l'énergie E . Ainsi pour l'électron libre, si \vec{B} est parallèle à l'axe z sur lequel est projeté S , \hat{H} peut s'écrire comme [200] :

$$\hat{H} = g_e \mu_B \hat{S}_Z B \quad (2.13)$$

ou bien encore, si l'on introduit $\{M_S\}$ comme valeur propre de \hat{S}_Z :

$$E = g_e \mu_B B M_S \quad (2.14)$$

Ainsi pour $M_S = \pm 1/2$, il existe deux états d'énergie dégénérés à champ nul et dont la séparation s'accroît linéairement avec l'intensité du champ magnétique. L'hamiltonien de l'Eq. (2.13) décrit l'interaction Zeeman entre le champ magnétique externe et le spin électronique. La Fig. 2.5 montre les niveaux d'énergie pour un spin électronique en fonction du champ \vec{B} appliqué. En utilisant la condition de résonance de Bohr, le quantum de radiation représente la différence d'énergie ΔE entre les deux niveaux :

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B \quad (2.15)$$

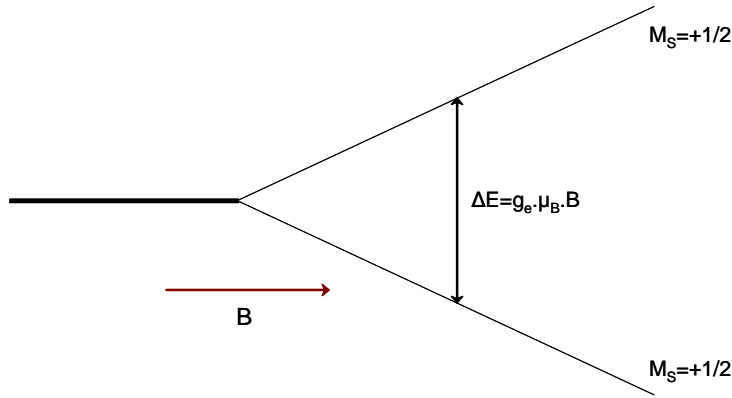


FIG. 2.5 – Levée de dégénérescence de spin intrinsèque d'un électron libre par un champ magnétique externe \vec{B} .

Ceci est précisément la condition de résonance pour un électron libre. La mesure de la fréquence ν de résonance en fonction du champ magnétique donne environ $28 \text{ GHz} \cdot \text{T}^{-1}$. Pour un champ de $0,34 \text{ T}$, utilisé fréquemment dans les expériences de RPE, la fréquence requise est de $9,5 \text{ GHz}$ environ. La longueur d'onde correspondante est alors de 32 mm ce qui correspond à la région des micro-ondes (bande X) du spectre électromagnétique.

Un traitement similaire pour les protons, baignant dans un champ magnétique de $0,34 \text{ T}$, donne une fréquence de résonance de $14,5 \text{ MHz}$, c'est-à-dire 3 ordres de grandeurs inférieure à la fréquence de résonance pour les électrons. Par voie de conséquence, à champ magnétique fixé, la séparation des niveaux d'énergies pour les protons peut être considéré comme une petite perturbation de celle des électrons.

2.4.1.2 Principe de la RPE

Afin d'expliciter le principe de la RPE, considérons le moment magnétique classique $\vec{\mu}$ placé dans un champ magnétique \vec{B}_0 . Ce premier obéit à la troisième loi de Newton de sorte que :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = g_e \mu_B \left(\vec{B}_0 \wedge \vec{\mu} \right) \quad (2.16)$$

Si \vec{B}_0 est orienté le long de l'axe z et que son intensité vaut B_0 , la solution de l'Eq. (2.16) pour les coordonnées cartésiennes de $\vec{\mu}$ est :

$$\mu_x = \cos(\omega_0 t) \ , \ \mu_y = \sin(\omega_0 t) \ , \ \mu_z = cte \quad (2.17)$$

et :

$$\omega_0 = g_e \mu_B B_0 \quad (2.18)$$

Les Eq. (2.17) et (2.18) décrivent la précession de $\vec{\mu}$ autour de l'axe z à la fréquence ω_0 . Ce mouvement est appelé *précession de Larmor* et ω_0 , la *fréquence de Larmor*.

Considérons à présent un champ magnétique additionnel de faible amplitude B_1 ($|\vec{B}_1| \ll |\vec{B}_0|$) perpendiculaire à l'axe z comme étant la composante magnétique d'un champ électromagnétique dans la région micro-onde du spectre. Son influence est négligeable sur le mouvement du moment magnétique si la fréquence de rotation ω de B_1 est très différente de la fréquence de Larmor. Si, par contre, ces fréquences sont égales ou très proches et que $\vec{\mu}$ et \vec{B}_1 sont en phase, le mouvement du moment magnétique est fortement perturbé. La réponse de $\vec{\mu}$ est une précession autour de \vec{B}_1 avec une fréquence $\omega_1 = g_e \mu_B B_1$. Aussi, puisque $B_1 \ll B_0$, ω_1 est beaucoup plus petit que ω_0 . Sous l'effet des deux précessions, la trajectoire du moment magnétique se développe alors en spirale (Fig. 2.6a). Par conséquent, \vec{B}_1 modifie la valeur de la projection de $\vec{\mu}$ dans la direction de \vec{B}_0 .

Au cours d'une expérience réelle, l'échange d'énergie entre la radiation et la matière est quantifiée, en accord avec la théorie quantique. Ainsi, bien que l'angle θ entre $\vec{\mu}$ et \vec{B}_1 (Fig. 2.6a) puisse prendre n'importe quelles valeurs en physique classique, elles sont discrétisées en mécanique quantique. Toutes les valeurs quantifiées de la projection de $\vec{\mu}$ correspondent à un vecteur propre $|M_S\rangle$ et à une valeur propre $\{M_S\}$ de l'opérateur moment angulaire \hat{S} (Fig. 2.6b). L'effet des oscillations de \vec{B}_1 s'inscrit dans le cadre de la théorie des perturbations du premier ordre dépendantes du temps. Il s'ensuit que \vec{B}_1 induit des transitions depuis un état $|M_S\rangle$ vers un autre état $|M'_S\rangle$ du système considéré. On peut montrer [200] que la probabilité de trouver un électron dans l'état initial $|M_S\rangle$ dans un état $|M_S \pm 1\rangle$ après un temps t , petit devant la période de rotation, est :

$$W_{M, M \pm 1(t)} = \frac{\mu_B^2 g^2}{4} B_1^2 [S(S+1) \pm M_S(M_S \pm 1)] \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\left(\omega - \frac{\mu_B g_e}{\hbar}\right)t\right)}{\left[\frac{1}{2}\left(\omega - \frac{\mu_B g_e}{\hbar} B_0\right)\right]^2} \quad (2.19)$$

L'Eq. (2.19) permet de conclure sur trois points importants. Premièrement, la probabilité maximale de transition se produit lorsque la fréquence du champ magnétique dépendant du temps est égale à la fréquence de Larmor. Deuxièmement, la probabilité de transition est proportionnelle à B_1^2 , c'est-à-dire à la valeur de la composante oscillante de la micro-onde. Troisièmement, la règle de sélection pour les transitions est $\Delta M_S = \pm 1$. Si l'état final est plus haut en énergie un photon est absorbé. En équilibre thermique à basse température, selon la statistique de Boltzmann, les états de basse énergie sont plus densément peuplés et il se produit une absorption de micro-ondes. Toutefois, une inversion de population peut parfois survenir impliquant l'émission de micro-ondes.

La résonance paramagnétique électronique consiste donc en l'induction d'une transition entre deux niveaux d'états de spin électronique dont la levée de dégénérescence résulte de l'effet Zeeman sous l'action d'un champ magnétique externe (Fig. 2.7a). Cette transition a lieu lorsque la condition de résonance (2.15) est réalisée. Aussi, compte tenu de la valeur de $g_e \mu_B$, il est préférable de

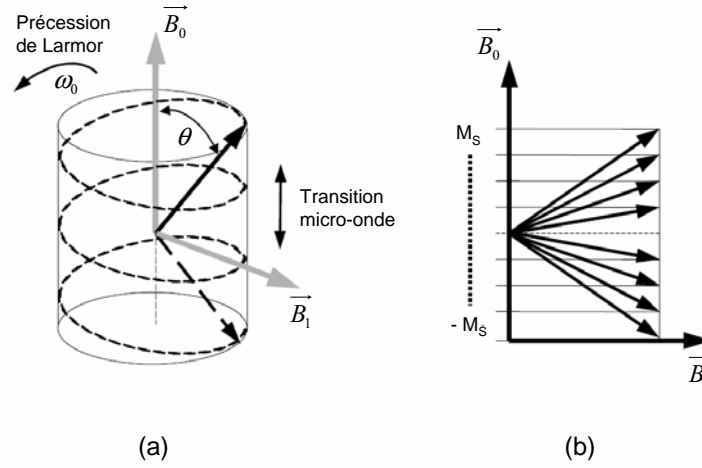


FIG. 2.6 – (a) Mouvement en spirale d'un moment magnétique classique comme étant la combinaison de deux précessions autour des champs magnétiques. (b) Projections discrétisées.

travailler à fréquence fixe au moyen d'une diode Gunn délivrant une onde HF stable et de balayer le champ magnétique statique. La superposition d'un champ magnétique oscillant de faible amplitude permet de mettre en évidence la transition RPE (Fig 2.7_b). Enfin, pour des raisons de sensibilité à la détection, on détecte plutôt la dérivée de l'absorption de l'onde électromagnétique par l'échantillon (Fig. 2.7_c).

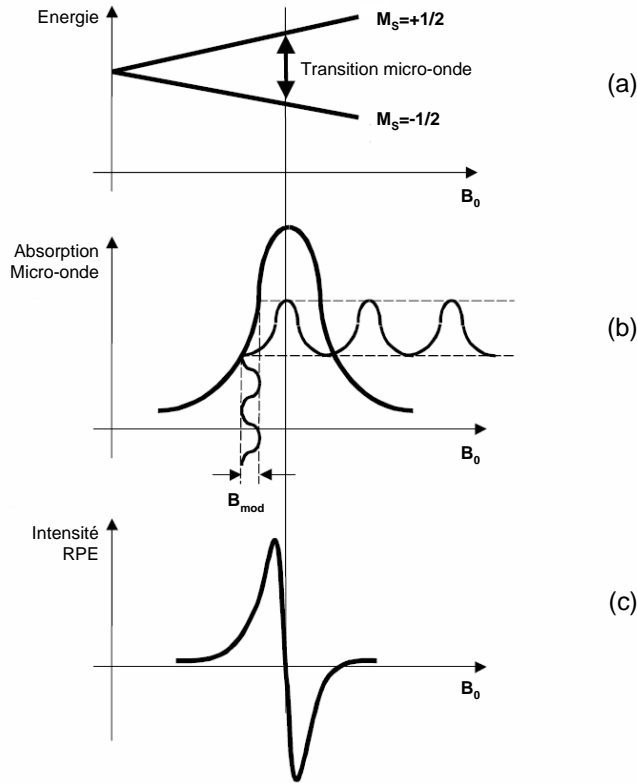


FIG. 2.7 – Principe d'une expérience de RPE.

2.4.2 Dispositifs expérimentaux

2.4.2.1 RPE classique

Le rayonnement électromagnétique, de fréquence fixée, est produit par une diode Gunn. Son intensité peut être ajustée grâce à un atténuateur placé en aval. Le rayonnement est transmis par un guide d'onde jusqu'à une cavité résonnante qui contient l'échantillon à étudier. Cette cavité est placée dans l'entrefer d'un électro-aimant qui produit le champ magnétique statique \vec{B}_0 . Lorsqu'une transition RPE se produit dans l'échantillon, cela provoque un changement de son impédance et une variation de la quantité d'énergie électromagnétique réfléchiée par la cavité. Cette énergie électromagnétique est détectée par une diode qui transforme le rayonnement électromagnétique en tension électrique. Les spectres RPE sont enregistrés au LSI au moyen d'un spectromètre *Bruker ESP 300e* travaillant en bande X avec une plage de champ magnétique accessible comprise entre 50 et 13000 G. Le spectromètre est équipé d'un accessoire Oxford Instrument à hélium perdu, permettant de travailler avec thermostatisation dans une gamme de température allant de 4 à 300 K. La fréquence micro-onde est mesurée par un compteur Systron Donner avec une précision de 10^{-5} GHz. Typiquement, la fréquence de modulation utilisée pour la détection du signal est de 100 kHz et l'amplitude de modulation est choisie inférieure au tiers de la largeur de raie pour éviter les risques de déformation des signaux par surmodulation.

Les spectres RPE obtenus correspondent rigoureusement à la dérivée de l'absorption RPE par rapport au champ magnétique. L'intensité du signal peut être ajustée par une somme de dérivées de lorentziennes et de gaussiennes. En première approximation, la forme de raie peut être reflétée par le rapport entre la largeur de raie à mi-hauteur (ΔH_{MH}) sur la largeur de raie pic à pic (ΔH_{PP}). Si $\Delta H_{MH}/\Delta H_{PP} = \sqrt{2 \ln 2} = 1,18$ alors la forme est purement gaussienne. Le cas $\Delta H_{MH}/\Delta H_{PP} = \sqrt{3} = 1,73$ correspond, quant à lui, à un profil typiquement lorentzien dont la dérivée est décrite par la relation suivante :

$$f(B - B_0) = \frac{16I_{ch}\Delta H_{1/2}(B - B_0)}{\pi \left[4(B - B_0)^2 + \Delta H_{1/2}^2 \right]^2} \quad (2.20)$$

où B_0 est le champ magnétique à la résonance, $I_{éch}$ l'intensité du signal et $\Delta H_{1/2}$ sa largeur à mi-hauteur. Pour déterminer la concentration en centres paramagnétiques $C_{éch}$, il est impératif de connaître leur spin S et de comparer, par la suite, l'intensité $I_{éch}$ mesurée dans l'échantillon analysé avec l'intensité $I_{étalon}$ déterminée dans un échantillon étalon dont la quantité de spins électroniques $C_{étalon}$ est connue¹. La concentration volumique de spins est alors déduite de l'expression suivante :

$$C_{éch} = \frac{3}{4S(S+1)} \frac{I_{éch}}{I_{étalon}} \frac{\rho}{m} C_{étalon} \quad (2.21)$$

avec ρ la masse volumique du produit analysé et m la masse de l'échantillon.

Des facteurs correctifs sont à appliquer si les spectres de RPE de l'échantillon analysé et du composé étalon ont été enregistrés dans des conditions différentes (gain, modulation, atténuation, ...). Il est de plus nécessaire de vérifier que le signal n'est ni saturé ni surmodulé. Ceci est une condition nécessaire pour que l'intensité mesurée soit effectivement proportionnelle à la concentration de spins.

Enfin, pour déterminer si les interactions auxquelles est soumise l'espèce paramagnétique varient ou non avec l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique statique appliqué, il est possible de réaliser des mesures de dépendance angulaire grâce à l'utilisation d'un goniomètre solidaire du tube en quartz porte-échantillon. Dans le cas de nos échantillons de 3C-SiC, la rotation de \vec{B}_0 s'inscrit précisément dans le plan cristallin (011).

¹Dans notre cas, il s'agit d'un morceau de sulfate de cuivre CuSO_4 .

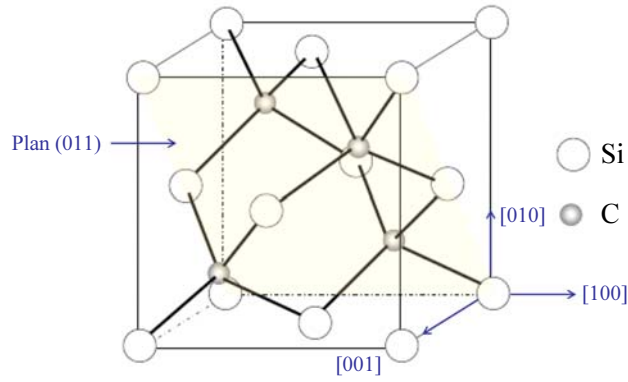


FIG. 2.8 – Représentation du plan (011) du 3C-SiC dans lequel s'inscrit la rotation du champ magnétique lors de nos mesures de dépendance angulaire.

2.4.2.2 RPE sous éclairage

La principale limitation de la RPE réside en ce qu'elle ne peut détecter les défauts dont le niveau fondamental est un singulet de spin. Une solution simple pour tenter de lever cette restriction consiste à changer l'état de charge en ajoutant, ou en retirant, un électron aux défauts afin de les rendre paramagnétiques. Ceci est accompli en éclairant l'échantillon durant la mesure par une source généralement monochromatique.

La longueur d'onde d'excitation peut alors être ajustée pour tenter de déterminer la position du niveau d'énergie dans la bande interdite. Ce type d'expérience est communément appelé *photo-RPE*. Les conditions d'acquisition d'un spectre RPE sont alors les mêmes qu'en l'absence d'illumination et seule l'énergie du rayonnement incident varie. Pour en expliciter le principe, schématisé en Fig. 2.9, faisons tout d'abord l'hypothèse que l'énergie de relaxation de la structure du défaut, mis en évidence après le changement d'état de charge, soit négligeable pour ne pas tenir compte de l'effet Franck-Condon [202, 203]. Lorsque l'énergie du photon incident est égal à ΔE_1 (Fig. 2.9_a), des électrons sont absorbés depuis le maximum de la bande de valence (E_V) jusqu'au niveau E_T induisant, de fait, un changement de l'intensité RPE mesurée. Si l'état de spin du défaut tend à devenir diamagnétique alors le signal enregistré décroît d'intensité (Fig. 2.9_b) et réciproquement. Dès que l'énergie du photon ΔE_2 est suffisante pour exciter les électrons depuis E_T jusqu'au minimum de la bande de conduction (E_C), une variation d'intensité, inverse de celle constatée pour le phénomène d'absorption évoqué ci-dessus, se produit. L'émission des électrons permet au défaut de retrouver son état de charge afin de recouvrer l'intensité originelle du signal RPE. Il est courant d'observer des transitions supplémentaires, autres que ΔE_1 et ΔE_2 , entre le niveau du défaut considéré et ceux des donneurs ou accepteurs peu profonds compliquant ainsi l'interprétation des résultats. Pour s'affranchir de ces phénomènes inopportuns, il est alors préférable de travailler avec des matériaux faiblement dopés.

Nous avons implémenté, sur le spectromètre du LSI, un système optique permettant de réaliser des mesures de RPE sous éclairage. Ce dispositif utilise, au choix, une des deux sources d'excitation suivantes qui présentent l'avantage d'être complémentaires :

- un laser continu de type NdYV0₃ doublé en fréquence à 530 nm et délivrant une puissance maximale de 5 W. Bien que la longueur d'onde d'excitation ne soit pas ajustable, l'intérêt d'une telle source réside en la densité de puissance importante qu'elle peut imposer à l'échantillon.
- une lampe au mercure de forte puissance (3 kW) dont la longueur d'onde peut être sélectionnée au moyen d'un monochromateur équipée d'un réseau gravé à 1200 traits/mm. Il est ainsi possible de sélectionner un rayonnement dont la bande spectrale n'excède pas 17 nm.

La cavité résonnante hyperfréquence est accessible au faisceau lumineux incident par l'inter-

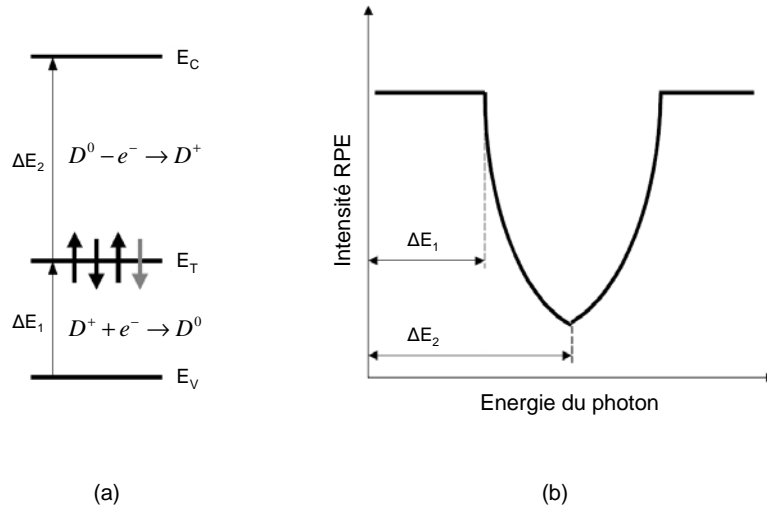


FIG. 2.9 – Principe de la photo-RPE impliquant un niveau profond E_T introduit par un défaut paramagnétique dans son état de charge positif D^+ . (a) Transitions entre le niveau profond et (b) dépendance spectrale de l'intensité RPE de D^+ . Dans cet exemple, les quatre électrons liés au défaut D représentent l'état de charge neutre avec un spin $S=0$ tandis que les trois électrons symbolisés par des flèches noires en (a) génèrent l'état de charge une fois positif avec un spin $S=1$.

médiaire d'une grille disposée sur l'une de ses faces. Précisons, qu'il n'est pas d'ordinaire conseillé d'éclairer l'échantillon avec un rayonnement d'énergie supérieure à la valeur de bande interdite. Une excitation inter-bande génère, en effet, beaucoup de porteurs libres modifiant fortement la conductivité du matériau et donc la distribution du champ micro-onde dans la cavité. Ce phénomène peut alors compliquer, voire proscrire, l'accomplissement des expériences de RPE. Néanmoins, une excitation inter-bande est souvent privilégiée après traitement thermique d'un échantillon. Il est, dans ce cas, nécessaire d'optimiser l'intensité d'un signal fortement réduite après un recuit au voisinage de la température d'annihilation du défaut auquel il est associé.

2.4.2.3 Estimation des incertitudes sur la mesure

Les sources d'incertitudes rencontrées lors de l'acquisition d'un spectre RPE proviennent essentiellement :

- de la mesure de la masse de l'échantillon dont l'incertitude est estimée à environ 10 %.
- du centrage de l'échantillon dans la cavité résonnante. Un éventuel décentrage conduit en effet à des sous-estimations de C_{ch} du fait que le cristal ne soit pas placé à l'endroit où l'amplitude de l'onde hyperfréquence est maximale.
- de la mesure de température. Celle-ci est non négligeable à basse température.

Les signaux RPE sont accumulés plusieurs fois lors d'une même expérience afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. De plus, les manipulations sont multipliées pour diminuer le risque d'erreur. En dépit de toutes ces précautions, le nombre de spins est estimé avec une incertitude de mesure de 15 % environ.

Dans le cas précis d'une mesure de RPE sous éclairage, deux sources principales d'erreurs expérimentales s'ajoutent. Tout d'abord, le système à grille de notre cavité résonnante ne permet pas un éclairage homogène de l'échantillon, au contraire d'un dispositif à cheminée. Ceci compromet, d'une part, la reproductibilité des mesures et interdit, d'autre part, la détermination de la concentration absolue de spins de l'espèce détectée. Enfin, l'éclairage est susceptible de chauffer localement l'échantillon et d'occasionner quelques perturbations thermiques au sein de la cavité résonnante. La régulation de la température, enregistrée au moyen d'un thermocouple placé à l'extrémité basse du cryostat, peut alors en pâtir.

2.5 Conclusion du chapitre II

Nous avons présenté les dispositifs d'irradiation en détaillant les conditions opératoires adoptées pour pouvoir générer, de façon contrôlée, des défauts ponctuels dans le 3C-SiC avec des électrons dont l'énergie peut varier continûment dans la gamme du MeV, des protons de 12 MeV et des ions carbone de 132 MeV. L'installation du Laboratoire des Solides Irradiés a été soigneusement décrite puisque l'accélérateur Van de Graaff d'électrons constituera l'outil principal pour l'accomplissement de ce travail de thèse.

Deux techniques spectroscopiques complémentaires dont nous avons brièvement exposé les principes théoriques puis détaillé les dispositifs expérimentaux nous permettront de déterminer les propriétés optiques et magnétiques des défauts ponctuels. La photoluminescence, tout d'abord, est un outil simple d'emploi, non destructif et ne nécessitant aucune préparation préalable de l'échantillon à mesurer. Il est très sensible à la présence d'impuretés ou de défauts structuraux et permet, en outre, de mettre en évidence la présence de contraintes inhomogènes d'ordre mécanique au sein d'un réseau cristallin. Les caractéristiques et performances du dispositif expérimental dont nous avons assuré la conception devrait nous permettre de caractériser convenablement les effets d'irradiation dans nos matériaux. Les développements technologiques apportés pour la réalisation de mesures *in situ* devrait par ailleurs nous permettre d'investiguer, pour la première fois, le domaine des basses températures. La résonance paramagnétique électronique, quant à elle, est moins sensible de plusieurs ordres de grandeur que la photoluminescence mais présente le grand avantage d'être particulièrement résolutive. Elle autorise, effectivement, l'accès à la symétrie, la localisation, la structure électronique et l'environnement chimique des défauts qu'elle peut aisément quantifier du fait de son aptitude à investiguer le matériau dans son volume tout entier. Cette technique expérimentale ne permet cependant de détecter que les défauts possédant au moins un électron célibataire ou non apparié sur leur couche de valence. Pour tenter de lever cette limitation, nous avons adjoint à l'appareillage installé au LSI un dispositif permettant de réaliser des mesures sous éclairage. Aucune expérience de cette nature n'a encore été rapportée dans la littérature dans le polytype cubique du carbure de silicium.

Chapitre 3

Défauts natifs dans le 3C-SiC

3.1 Introduction

Après avoir discuté des principales propriétés du carbure de silicium puis décrit les techniques expérimentales employées pour l’accomplissement de ce travail de thèse, nous analysons à présent un jeu d’échantillons représentatifs des cristaux prêts d’être irradiés. Nous disposons en effet de plusieurs plaquettes différentes, épitaxiées par CVD dans les laboratoires de la firme japonaise HOYA, pour trois d’entre-elles et dans celui de la société française NovaSiC, pour une quatrième.

Parce que la croissance du polytype 3C est, encore aujourd’hui, difficilement maîtrisée, cette étude préliminaire est essentielle pour pouvoir, autant que possible, qualifier et quantifier les défauts natifs afin de les distinguer, par la suite, des défauts induits par irradiation. Au-delà d’une simple caractérisation isolée des échantillons témoins, le présent chapitre en propose une étude comparative afin d’observer l’influence de l’état de surface (polissage mécano-chimique ou simplement mécanique), des contraintes mécaniques induites par le substrat au cours de la croissance CVD ou du taux de dopage sur la nature et la distribution des défauts détectés. Les résultats recueillis en LTPL et en RPE seront discutés puis confrontés avec ceux acquis en annihilation de positons (SAP) par Kerbirou [153] dans les mêmes matériaux¹.

Pour terminer, dans le cadre d’une démarche qualité visant à améliorer son protocole expérimental encore naissant, le CRHEA met à notre disposition quelques échantillons épitaxiés en phase liquide (LPE) que nous étudierons en toute fin de chapitre.

3.2 Caractérisation des monocristaux élaborés par CVD

3.2.1 Description des échantillons

3.2.1.1 Monocristaux massifs HOYA

Les principales caractéristiques des trois plaquettes HOYA sont consignées dans le Tab. 3.1. Conformément à la nomenclature employée dans ce mémoire [Annexe C], elles sont désignées par le préfixe $H1$, $H2$ ou encore $H + 1$ pour la plus fortement dopée. Ainsi, on assigne à l’échantillon témoin de la couche $H1$, l’appellation $H1_{as-grown}$.

Des mesures de transport électronique dans ces couches épitaxiées de SiC dopées n à l’azote ont permis de déterminer précisément leur concentration en porteurs libres ($N_D - N_A$). Le substrat Si des plaquettes a été retiré par abrasion mécanique puis par gravure électrochimique dans une solution de HF/HNO_3 en équilibre stœchiométrique. Les deux faces étant donc inéquivalentes, nous nommons par la suite *face substrat*, la face orientée originellement vers le substrat Si et *face*

¹Précisons à cette occasion que l’ensemble des monocristaux HOYA nous a été fourni, avec une grande amabilité, par l’équipe de M.-F. Barthe du CERI à Orléans

Préfixe plaquette	Dopage	$N_D - N_A$ (cm^3)	Résistivité ($\Omega.cm$)	Epaisseur épitaxiée (μm)	Orientation
<i>H1</i>	<i>n</i> (N)	$8,4 \times 10^{15}$	7,64	157	[100] $\pm 3,5^\circ$
<i>H2</i>	<i>n</i> (N)	$1,4 \times 10^{16}$	2,91	175	[100] $\pm 3,5^\circ$
<i>H+1</i>	<i>n</i> (N)	$1,5 \times 10^{19}$	0,0076	150	[100] $\pm 3,5^\circ$

TAB. 3.1 – Principales caractéristiques des plaquettes 3C-SiC de type *n* HOYA. $N_D - N_A$ représente la concentration en porteurs libres dans la couche épitaxiée de SiC.

croissance, le front épitaxié. Il est donc légitime de s'attendre à observer des différences entre la région voisine de l'interface SiC/Si et la zone épitaxiée.

Avant découpe en échantillons carrés de 5 mm de côté, la face croissance des monocristaux massifs a été polie, de façon mécano-optique (polissage de type *finition*) pour *H1* et *H + 1* et de manière simplement mécanique (polissage dit *optique*) pour *H2*, par la société NovaSiC dont la compétence en ce domaine est internationalement reconnue.

3.2.1.2 Monocristaux NovaSiC sur substrat Si

En raison de la pénurie des cristaux de 3C-SiC HOYA sur le marché mondial, particulièrement prononcée dans le courant de l'année 2004, un travail de prospection a été entrepris pour identifier un nouveau fabricant apte à fournir un matériau de bonne qualité en un temps très court. NovaSiC a ainsi pu nous satisfaire en élaborant une plaquette de 1" dont les caractéristiques sont reportées dans le Tab. 3.2. L'échantillon témoin, représentatif du matériau, est ici désigné par $N_{as-grown}$.

Préfixe plaquette	Dopage	$N_D - N_A$ (cm^3)	Résistivité ($\Omega.cm$)	Epaisseur épitaxiée (μm)	Orientation
<i>N</i>	<i>n</i> (N)	2×10^{17}	n.d.*	22	[100] $\pm 4^\circ$

* non déterminée.

TAB. 3.2 – Principales caractéristiques de la plaquette 3C-SiC de type *n* NovaSiC. $N_D - N_A$ représente la concentration en porteurs libres dans la couche épitaxiée de SiC.

Pour des raisons plus technologiques que purement scientifiques, les conditions de croissance n'ont pas permis d'épitaxier une épaisseur importante de carbure de silicium. C'est pourquoi, afin de pouvoir manipuler aisément et sans risque les échantillons découpés par la suite en carrés de 5 mm de côté, le substrat Si n'a pas été retiré. De fait, cette contrainte interdit de pouvoir réaliser des mesures de résonance paramagnétique électronique dans ce matériau. La couche monocristalline de 3C-SiC est néanmoins suffisamment épaisse pour n'être pas perturbé par le substrat lors des expériences de LTPL utilisant le laser Ti :Sa comme source d'excitation.

3.2.2 Mesures de LTPL

3.2.2.1 Introduction

Dans un premier temps, on se propose d'analyser les échantillons HOYA avec, pour commencer, la face croissance de $H1_{as-grown}$. Nous comparons ensuite son signal de LTPL avec celui de la face substrat du même monocristal dans le but d'observer leurs différences structurales. Pour discriminer l'influence du polissage, c'est-à-dire de l'état de surface, nous confrontons dans un second temps les résultats obtenus dans les échantillons $H1_{as-grown}$ et $H2_{as-grown}$ élaborés dans les mêmes conditions, de dopage équivalent, mais polis au moyen d'un procédé mécano-chimique, pour le premier et de façon simplement mécanique, pour le second. Dans un troisième et dernier temps,

nous étudions le monocristal $H+I_{as-grown}$ et mettons en évidence les dissemblances et les correspondances du spectre de cet échantillon fortement dopé avec ceux représentatifs des plaquettes $H1$ et $H2$. Les mesures de photoluminescence se terminent enfin par la caractérisation du cristal $N_{as-grown}$ dont nous comparons le signal avec celui des standards mondiaux que représentent les matériaux HOYA.

3.2.2.2 Détails expérimentaux

La source d'excitation choisie pour cette série de mesures est le laser Ti :Sa à 400 nm qui, pour rappel, sonde une épaisseur de SiC voisine de 10 μm (Fig. 2.3). Sauf indication contraire, l'éclairement contrôlé par un puissance-mètre optique portatif avant chaque acquisition d'un spectre est voisin de 50 mW.cm^{-2} . Le signal de LTPL des échantillons, enregistré à 10 K en utilisant le réseau gravé à 600 traits/mm de notre spectromètre.

Au moyen de quelques précautions élémentaires, des mesures comparatives absolues, c'est-à-dire qualitatives autant que quantitatives, sont possibles en photoluminescence. Il est dans ce cas nécessaire de réaliser les mesures dans des conditions expérimentales scrupuleusement identiques. Pour ce faire, les cristaux sont collés deux à deux et l'un en-dessous de l'autre sur le porte-échantillon de notre cryogénérateur de type Displex avec de la laque d'argent dont la conductivité thermique (429 W.mK^{-1}) est comparable à celle du cuivre (420 W.mK^{-1}). Cette disposition verticale des cristaux est idéale si l'on prend soin de s'assurer que le porte-échantillon soit rigoureusement perpendiculaire au plan de travail afin de se situer dans un même plan de focalisation du faisceau lumineux incident. Après analyse d'un premier échantillon, le second est amené sur le point de focalisation du laser en réglant finement la hauteur du porte-échantillon par rapport à la table au moyen d'une vis à pas millimétrique permettant une translation fine du cryogénérateur.

3.2.2.3 Résultats

Echantillons HOYA

Le spectre de photoluminescence de l'échantillon $H1_{as-grown}$ (face croissance) est montré en Fig. 3.1. Il met en évidence une première série de raies localisée entre 2,24 et 2,37 eV environ. Le pic de plus haute énergie, à 2,373 eV exactement, est imputable à la transition radiative de l'exciton lié à l'azote (NBE) par recombinaison directe d'un électron lié à l'impureté donneuse, positionnée près du minimum de la bande de conduction (E_C), avec un trou situé à proximité du maximum de la bande de valence (E_V). Cette raie à 0-phonon (ZPL), est accompagnée de ses répliques vibrationnelles aux points X et Γ de la zone de Brillouin, conformément aux valeurs consignées dans le Tab. 2.2. Notons que chaque pic est doublé par une raie avec une séparation moyenne de 1,75 meV et dans un ratio constant de 1/4 environ. Celle-ci n'est autre que la signature d'un état excité de l'exciton lié à l'azote. La théorie de la masse effective prévoit, en effet, une série d'états hydrogénoïdes dans le gap proche de E_C et de E_V pour les impuretés ayant des états donneurs (resp. accepteurs) près du minimum de la bande de conduction (resp. maximum de la bande de valence). L'enregistrement d'un spectre à 1,8 K dans ce même échantillon, à l'Institut des Nano-Sciences de Paris (INSP)², confirme l'interprétation précédente puisqu'à cette température les raies NBE se réduisent à des singulets. Enfin, les répliques à 2-phonons, très peu intenses, sont observées entre 2,13 et 2,24 eV.

Le signal de cet échantillon fait par ailleurs apparaître un massif très étendu mais de faible amplitude entre 1,75 et 2,07 eV. Il est dominée par la raie D_1 ³ positionnée précisément à 1,972 eV. Elle est la signature, bien connue dans la communauté du SiC, du défaut D_1 . Nous précisons sur le spectre les composantes vibrationnelles qui lui sont associées, toutes de faibles intensités.

En augmentant au maximum le gain de notre système de détection, il est possible de discerner une bande relativement large centrée autour de 1,918 eV. Choyke *et al.* [198] la désignent par

²Expérience réalisée en étroite collaboration avec C. Gourdon.

³Certaines références bibliographiques [165, 198] emploient la notation L_1 pour nommer la recombinaison radiative imputable au défaut D_1 . Dans ce mémoire, nous choisissons cependant de désigner ce dernier par le symbole D_1 ou encore par l'appellation *centre* D_1 .

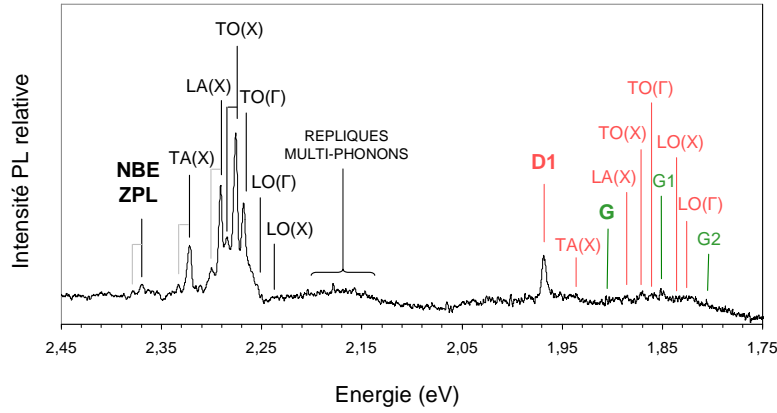


FIG. 3.1 – Signal de LTPL, enregistré à 10 K, du monocristal $H1_{as-grown}$ (face croissance).

la lettre G et interprètent son signal par la présence de défauts structuraux étendus. Ce centre de luminescence est accompagné par ses recombinaisons assistées par phonons G_1 et G_2 dont les natures respectives sont possiblement $TA(X)$ et $LO(\Gamma)$.

L'apparition du signal de l'exciton libre (FE) dans un matériau est le critère premier attestant d'une bonne qualité cristalline en termes d'impuretés et de défauts structuraux. Dans le 3C-SiC, il est généralement détecté au-dessus de 30 K [161, 204] après sa dissociation d'avec le dopant majoritaire pour pouvoir se mouvoir librement dans le réseau atomique. Les raies relatives à l'exciton libre sont d'ordinaire de très faible intensité ce qui peut expliquer pourquoi, du fait d'une sensibilité insuffisante de notre système de détection, nous n'en observons pas le signal dans cet échantillon. Il existe néanmoins un critère supplémentaire, purement empirique, bien plus accessible pour évaluer la qualité d'un monocristal. Il consiste en la mesure du rapport d'intensité, désigné par le symbole ρ , entre la bande G et celle de la réplique $TO(X)$ de l'exciton lié à l'azote [198]. Ainsi, la structure étudiée tend vers le réseau idéal à mesure que ρ diminue et s'approche de la valeur nulle. Si certains auteurs ont déjà travaillé avec des matériaux possédant un ρ de 5×10^{-3} , des valeurs de l'ordre de 10^{-1} sont d'ordinaire considérées comme satisfaisantes. La qualité cristalline de la région épitaxiée de $H1_{as-grown}$ est tout à fait convenable puisque ρ est estimé à 5×10^{-2} .

Il est intéressant, à présent, de comparer les spectres de photoluminescence de la région proche de la surface (face épitaxiée polie *finition*) avec celle voisine de l'interface SiC/Si (face substrat non polie) de $H1_{as-grown}$ dans le but de caractériser leurs différences structurales. Les tracés obtenus, après normalisation, sont proposés en Fig. 3.2.

Nous constatons que la face substrat révèle des raies NBE plus faibles que le front de croissance mais dans des proportions variables toutefois. En effet, l'amplitude de $TA(X)$ n'est pas modifiée au contraire du signal de $TO(X)$ dont l'intensité est diminuée d'un facteur 3. Un massif relativement large, centré à 2,15 eV, est constitué par les répliques NBE à 2-phonons.

La région proche de l'interface SiC/Si se différencie également du front épitaxié par l'apparition d'un nouveau signal localisé autour de 2,034 eV et désigné par la lettre W . Il est généralement observé dans les couches minces de SiC [205] et traduit la présence de contraintes biaxiales imposées par le substrat Si lors de l'élaboration CVD [198].

La recombinaison radiative associée au défaut D_1 domine le spectre de photoluminescence. Contrairement aux raies NBE décalées de 3 à 5 meV vers les basses énergies, sa position est comparable à celle enregistrée dans l'épaisseur épitaxiée. Enfin, bien que sa raie ait doublé d'intensité, sa largeur à mi-hauteur (FWHM) reste inchangée.

Les bandes G , G_1 et G_2 se distinguent également plus nettement près du substrat. Nous constatons également que le fond continu y est plus intense. Ce dernier révèle la présence de défauts surfaciques en concentration relativement importante. De nombreuses études effectuées

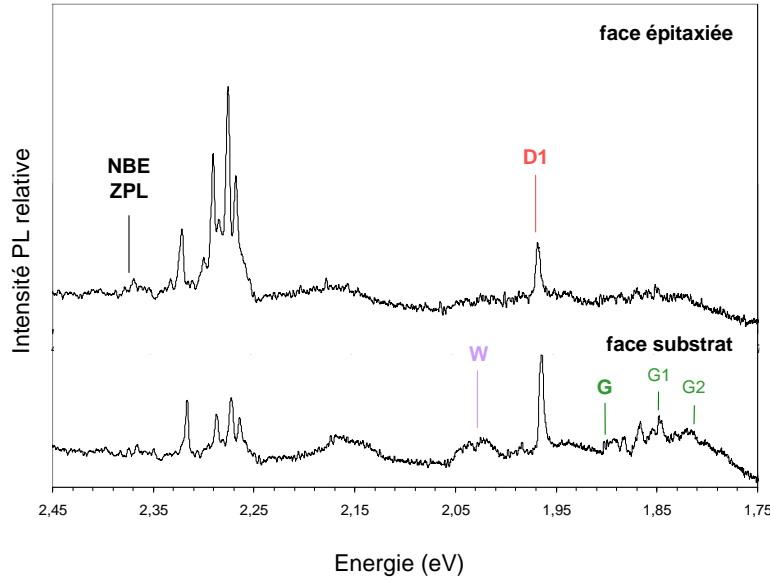


FIG. 3.2 – Comparaison des faces croissance et substrat de l'échantillon $H1_{as-grown}$.

par microscopie électronique à transmission (TEM) sur des monocristaux CVD de 3C-SiC ont en effet montré qu'il existe, près de l'interface SiC/Si, une densité importante de défauts [206] décroissant assez rapidement au-delà d'une profondeur épitaxiée de $3\ \mu\text{m}$ [207]. Les principales structures identifiées sont des dislocations, des fautes d'empilements [207, 208] ainsi que des microfissures [209].

Pour résumer, la diminution du signal de l'exciton lié à l'azote et le décalage de ses répliques phonon dans le rouge, l'apparition du centre W , l'accroissement de D_1 ainsi que du fond continu dans la gamme des basses énergies différencient donc la face substrat (non polie) de la face croissance (polie *finition*).

Cette première étude comparative nous a permis de mettre en exergue les différences structurales entre le front épitaxié et l'interface SiC/Si d'un même monocristal. A présent, dans le but de discriminer l'influence du polissage, nous analysons la face croissance des échantillons $H1_{as-grown}$ et $H2_{as-grown}$ dont le taux de dopage est comparable (Fig. 3.3). Nous remarquons ainsi l'absence du centre W aux dépens d'un fond continu très large s'étendant entre 1,5 et 2,1 eV. Son amplitude importante atteste d'une forte densité de défauts structuraux induits par le polissage mécanique. Celui-ci tend à faire diminuer l'intensité des raies NBE, à augmenter leur FWHM mais ne modifie par leurs positions vis-à-vis de celles enregistrées dans $H1_{as-grown}$. Le centre D_1 est plus large et plus intense dans $H2_{as-grown}$ mais sa localisation n'a pas non plus varié.

Un polissage mécanique génère donc des défauts de structure étendus en forte concentration qui implique, en photoluminescence, une augmentation drastique du fond continu à basse énergie, un accroissement de l'intensité et de la FWHM du centre D_1 et une diminution importante des raies NBE. Une simple comparaison du spectre de $H2_{as-grown}$ avec celui de la face substrat de $H1_{as-grown}$ démontre même un meilleur état de surface pour ce dernier échantillon.

Observons à présent, l'incidence d'un fort dopage en considérant l'échantillon $H + 1_{as-grown}$. Son spectre de LTPL se distingue nettement de celui des deux monocristaux précédents (Fig. 3.4). Il est, en fait, très similaire à celui reporté par Choyke *et al.* [194] qu'ils attribuent à la recombinaison radiative d'une paire donneur-accepteur (DAP) impliquant l'azote en site silicium et l'aluminium en site carbone (N-Al). Un tel signal est donc représentatif d'un matériau fortement compensé. La raie à 0-phonon, localisée à 2,130 eV, est accompagnée de ses répliques vibrationnelles comme annotées sur la figure. Nous constatons qu'elle s'élargit sur son flanc haute énergie tandis que son maximum glisse vers les hautes énergies à mesure que la température de l'échantillon augmente

ou que la densité d'excitation s'accroît.

Le signal de cet échantillon est également constitué du spectre de l'exciton lié à l'azote, localisé autour de 2,35 eV mais de très faible amplitude ainsi que du centre D_1 situé à 1,970 eV dont l'intensité, obtenue après soustraction du fond de luminescence, est tout à fait comparable avec celle mesurée dans $H1_{as-grown}$. Cette observation tend à montrer que la concentration de ce défaut ponctuel ne varie que peu avec le taux de dopage.

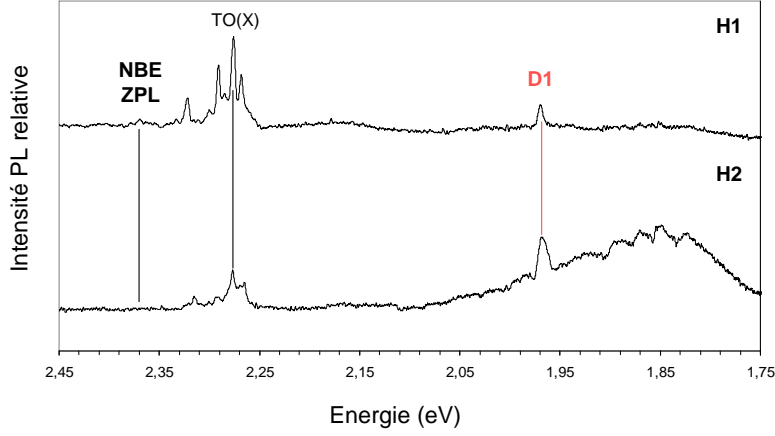


FIG. 3.3 – Comparaison des spectres de LTPL, enregistrés à 10 K, des échantillons représentatifs des plaquettes $H1$ et $H2$.

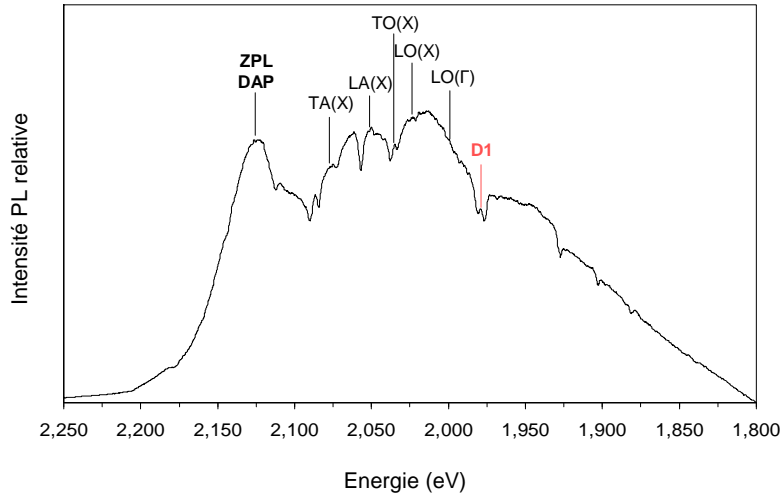


FIG. 3.4 – Signal de LTPL, enregistré à 10 K, du monocristal HOYA $H + 1_{as-grown}$.

Echantillon NovaSiC

Le signal de l'échantillon $N_{as-grown}$, superposé avec celui de $H1_{as-grown}$ pour comparaison, fait l'objet de la Fig. 3.5. La structure fine associée aux composantes vibrationnelles de la raie NBE à 0-phonon est relativement bien résolue dans le matériau NovaSiC. En comparaison avec les valeurs enregistrées dans le monocristal massif $H1_{as-grown}$ elles ont une FWHM légèrement supérieure puisque voisine de 2 meV et sont globalement d'intensité moindre. La réplique TO(X) fait toutefois exception puisque sa hauteur est le double de son homologue dans l'échantillon HOYA. Par ailleurs,

le décalage des raies NBE vers les basses énergies de 8 meV, en moyenne, révèle des contraintes mécaniques importantes au sein du matériau. Le massif des répliques à 2-phonons est bien visible et est dominée par la combinaison $\text{LO}(\text{X})+\text{LO}(\Gamma)$.

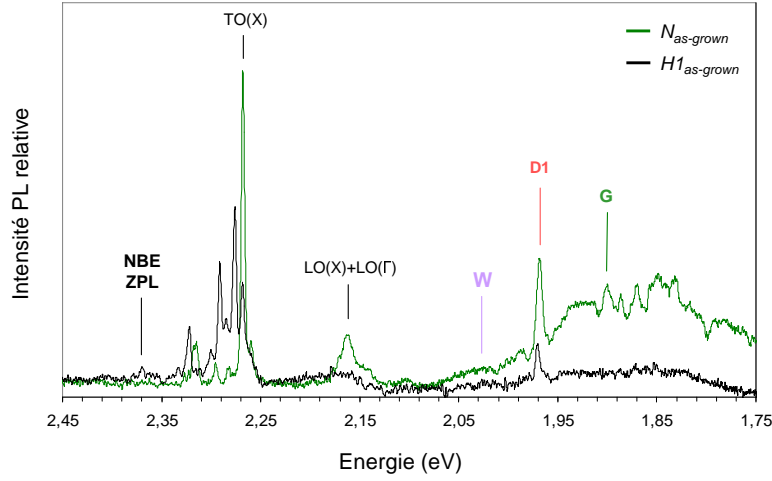


FIG. 3.5 – Signal de LTPL, enregistré à 10 K, de $N_{as-grown}$ (vert) comparé avec celui de $H1_{as-grown}$ (noir).

Le signal de $N_{as-grown}$ se caractérise également par un fond continu, s'étendant depuis 1,5 jusqu'à 2,07 eV, d'assez forte amplitude. Il est dominé par la raie D_1 , positionnée à 4 meV de sa valeur de référence, dont l'intensité a fortement augmenté. Son décalage dans le rouge ainsi que l'augmentation de sa FWHM témoignent de la présence de défauts surfaciques tels que des joints de macles incohérents en concentration relativement importante [165].

Le matériau NovaSiC présente un centre G intense. Nous remarquons qu'une augmentation de la densité d'excitation induit un décalage de son signal vers les basses énergies. Comme observé plus haut, ceci est tout à fait caractéristique d'une paire donneur-accepteur et de l'émission d'un porteur de charge depuis son extremum de bande sur un défaut accepteur. Une étude approfondie de la bande G et de ses répliques phonons en fonction de la puissance lumineuse incidente et de la température de l'échantillon ont conduit Freitas *et al.* [210,211] à proposer une énergie de liaison pour cet accepteur d'environ 470 meV. Sur la base de ces observations, ils suggèrent la possibilité que la bande G puisse être partiellement responsable du niveau de compensation plus ou moins important des matériaux SiC peu dopés comme le démontrent des mesures d'effet Hall [212, 213]. Cependant, malgré l'intensité de son signal, le critère de qualité cristalline ρ de l'échantillon $N_{as-grown}$ vaut $1,8 \times 10^{-1}$ ce qui, comparée à $H2_{as-grown}$, est relativement satisfaisant.

Le spectre de LTPL de l'échantillon NovaSiC témoigne donc d'une couche épitaxiée soumise à des contraintes importantes et faiblement compensée par une impureté acceptrice. L'importance du fond continu à basse énergie et le décalage de D_1 par rapport au matériau HOYA sont le signe d'une densité importante de défauts étendus.

3.2.2.4 Discussion

Discutons à présent des résultats obtenus dans les plaquettes HOYA et NovaSiC. Pour ce faire, le Tab. 3.3 résume les principales données expérimentales extraites de l'étude des quatre cristaux de référence telles que les positions en énergie de quelques raies de l'exciton lié à l'azote, du centre D_1 ainsi que des bandes G et W . Il renseigne également sur le décalage de la ligne $\text{TO}(\text{X})$ (ΔE_{TO}) vis à vis de celle mesurée dans un échantillon de référence élaboré par LML [214] et rappelle enfin, pour chaque échantillon, la valeur de ρ .

	Raies NBE				ΔE_{TO} (meV)	D_1 (eV)	G (eV)	W (eV)	ρ
	ZPL	TA(X)	LA(X)	TO(X)					
H1 (<i>face épitaxiale</i>)	2,373	2,327	2,292	2,276	8	1,972	1,918	-	0,028
H1 (<i>face substrat</i>)	2,371	2,325	2,284	2,270	16	1,972	1,918	2,034	0,34
H2	2,372	2,329	2,289	2,273	11	1,971	1,909	-	0,47
H+1	2,369	2,326	2,290	2,278	10	1,970	-	-	-
N	2,370	2,323	2,285	2,273	15	1,968	1,916	2,037	0,18

TAB. 3.3 – Comparaison des plaquettes HOYA et NovaSiC.

Nos mesures ont montré que la face croissance, polie *finition*, du monocristal $H1_{as-grown}$ possède la meilleure qualité structurale. En effet, ses raies NBE sont intenses et bien résolues. La localisation en énergie de la réplique TO(X), très voisine de celle enregistrée dans l'échantillon modèle [214], mais aussi l'absence de signal du centre W tendent à montrer que l'épaisseur de matériau sondée n'est pas, ou très peu, soumise à des contraintes d'ordre mécanique. En terme de pureté cristalline, la région épitaxiée de cet échantillon présente également les meilleurs résultats. Nous avons effectivement constaté une très faible concentration en défauts de type surfacique (fond continu à basse énergie de petite amplitude), ponctuel (signal de D_1 très peu intense) ou encore en impureté acceptrice (centre G quasiment indétectable).

La plaquette NovaSiC peut être jugée de qualité satisfaisante si l'on se réfère uniquement à la valeur de ρ . L'intensité importante du fond continu de luminescence sur lequel apparaissent distinctement les spectres de G et de D_1 a révélé, néanmoins, une forte concentration en défauts de structure et une compensation non négligeable du matériau par une impureté acceptrice de nature indéterminée. Le décalage et l'élargissement de la raie D_1 , également observés au voisinage de l'interface SiC/Si de $H1_{as-grown}$ trahissent, quant à eux, la présence de joints de macles incohérents.

Nous avons observé qu'un polissage mécanique génère des défauts structuraux. Barthe *et al.* [151] ont montré en SAP que leur distribution peut s'étendre jusqu'à des profondeurs voisines de 100 nm. Ainsi, l'intensité relativement conséquente du signal de photoluminescence associé à ces défauts tend à montrer qu'ils sont formés en quantité non négligeable. Un polissage de type électrochimique permet d'éviter leur production tout en préservant la qualité cristalline du matériau. La photoluminescence n'est pas un outil spectroscopique adapté pour déterminer la nature de cette bande de défauts étendus. Néanmoins, les mesures d'annihilation de positons réalisées antérieurement dans ces mêmes monocristaux [153] ont détecté une densité importante de défauts lacunaires sur le front de croissance de $H2_{as-grown}$.

Le centre D_1 est associé au seul défaut natif identifié dans l'ensemble de nos échantillons élaborés par CVD. Le fait que, comparativement aux raies de l'exciton lié à l'azote, sa position en énergie soit très peu influencée par la qualité cristalline confirme le modèle d'un défaut profond. Ce type de défaut est effectivement très localisé dans l'espace réel ce qui induit une grande délocalisation dans l'espace des vecteurs d'onde de telle sorte qu'il est faiblement affecté par les variations minimales de la largeur du gap résultant de contraintes biaxiales au sein du matériau. Comme l'ont précédemment constatés Peppermüller *et al.* [174] dans des cristaux de 6H-SiC, nous avons constaté que le signal D_1 est peu sensible au taux de dopage. En revanche, l'intensité de ce centre de luminescence décroît à mesure que la qualité cristalline de la couche étudiée est meilleure. Enfin, la comparaison des résultats de photoluminescence avec ceux acquis en SAP [153] nous permet de discuter brièvement de l'attribution possible du centre D_1 au défaut $V_{Si}V_C$. Tandis que son signal de luminescence a été observé dans tous nos monocristaux, aucune composante de temps de vie des positons relative à ce complexe lacunaire [215] n'a été détectée dans $H1_{as-grown}$. Cette observation tend donc à infirmer le modèle de la bilacune avancée par Choyke *et al.* [170].

3.2.2.5 Conclusion

Quatre échantillons représentatifs de nos plaquettes CVD de 3C-SiC ont été caractérisés en photoluminescence dans le but d'étudier leur qualité structurale ainsi que leur pureté cristalline. Les résultats obtenus ont révélé que les couches HOYA (*H1*) et NovaSiC (*N*) présentent les meilleures caractéristiques pour l'accomplissement de nos prochaines campagnes d'irradiation.

Nous avons montré qu'un polissage simplement mécanique, au contraire d'un procédé mécano-chimique, induit une forte concentration en défauts structuraux sur une faible épaisseur de matériau. Leur présence est mise en évidence par un fond continu de luminescence superposé avec le spectre du centre D_1 , imputable au seul défaut ponctuel natif formellement identifié dans l'ensemble des échantillons. La comparaison de nos résultats avec ceux acquis antérieurement en annihilation de positons dans les mêmes monocristaux a permis de mettre en évidence une incohérence quant à son attribution au complexe lacunaire $V_{Si}V_C$.

3.2.3 Mesures de RPE

3.2.3.1 Introduction

Parce que les couches épitaxiées NovaSiC sont encore supportées par leur substrat Si, seuls les monocristaux HOYA peuvent être étudiés par résonance paramagnétique électronique. Cet outil doit nous permettre, à présent, de sonder le volume de nos trois échantillons de référence.

L'objectif de cette manipulation est double. Il s'agit, dans un premier temps, d'identifier d'éventuels défauts ou impuretés paramagnétiques générés durant la phase de croissance pour pouvoir les différencier, par la suite, des défauts d'irradiation. Dans un second temps, on se propose de vérifier les taux de dopage des plaquettes pour les comparer aux valeurs annoncées par le fabricant. Pour ce faire, nous déterminerons la concentration en spins de l'azote donneur, paramagnétique dans son état de charge neutre.

3.2.3.2 Détails expérimentaux

Les mesures de RPE sont réalisées entre 4 et 300 K au moyen du spectromètre Bruker ESP 300e en bande X du LSI. Les monocristaux sont successivement placés dans l'encoche du tube en quartz porte-échantillon et fixés au moyen d'une fine bande de téflon souple. Les signaux expérimentaux sont ajustés par une somme de dérivées de lorentziennes et de gaussiennes afin de déterminer les concentrations en spins des espèces détectées en comparaison avec celle mesurée dans un échantillon témoin de CuSO_4 au moyen de l'Eq. (2.21).

3.2.3.3 Résultats et discussion

Le spectre de l'échantillon $H1_{as-grown}$, enregistré dans les conditions expérimentales énumérées dans l'insert de la Fig. 3.6, montre le signal de l'azote donneur formé de trois raies d'égale intensité dues à l'interaction hyperfine avec l'isotope ^{14}N ($S=1$ et 99,63% d'abondance relative). A 30 K, l'éclatement (*splitting*) hyperfin, évalué à 2,0 G, permet de les différencier aisément. A plus haute température, ces raies centrées en $g=2,005$ sont plus larges et le spectre est moins bien résolu. Ce dernier disparaît au-dessus de 60 K par suite de l'ionisation de l'azote neutre.

La concentration en porteurs libres, déterminée à 30 K, est de $(7,86 \pm 0,79) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur est légèrement inférieure à celle donnée par le fabricant (Tab. 3.1). Signalons toutefois que l'ajustement obtenu par le calcul ne coïncide pas rigoureusement avec le spectre de N^0 .

L'exploitation du signal de l'échantillon $H2_{as-grown}$ (Fig. 3.7) conduit aux mêmes résultats avec une légère sous-estimation du taux de dopage $(1,41 \pm 0,14) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et une mauvaise superposition du signal expérimental avec son ajustement théorique. A mesure que l'échantillon est porté à plus haute température, son spectre RPE diminue d'intensité, s'élargit et se décale légèrement vers les plus hautes valeurs de champ magnétique. Au-dessus de 60 K, persiste un signal très large ($\Delta H_{1/2}=3,85 \text{ G}$) et centré en $g=2,0041$ dont l'amplitude vaut environ 1/3 de celle enregistrée pour N^0 à 30 K. Le profil de ce centre RPE ne permet pas l'obtention d'une quelconque

information sur sa structure hyperfine. Il est dès lors impossible d'expliciter la nature du défaut paramagnétique impliqué. Néanmoins, si l'on se réfère aux résultats acquis en LTPL et en SAP dans ces monocristaux, nous pouvons légitimement proposer qu'il soit associé à la bande de défauts détectée près de l'interface de croissance SiC/Si. Précisons qu'un signal tout à fait comparable a été déjà été observé lors d'une expérience de RPE pulsée sur des couches minces de 3C-SiC [216].

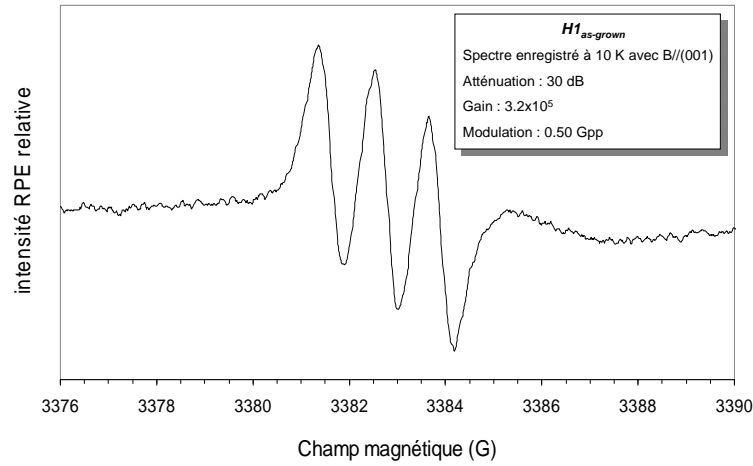


FIG. 3.6 – Signal RPE du monocristal $H1_{as-grown}$ enregistré à 30 K avec B//(001).

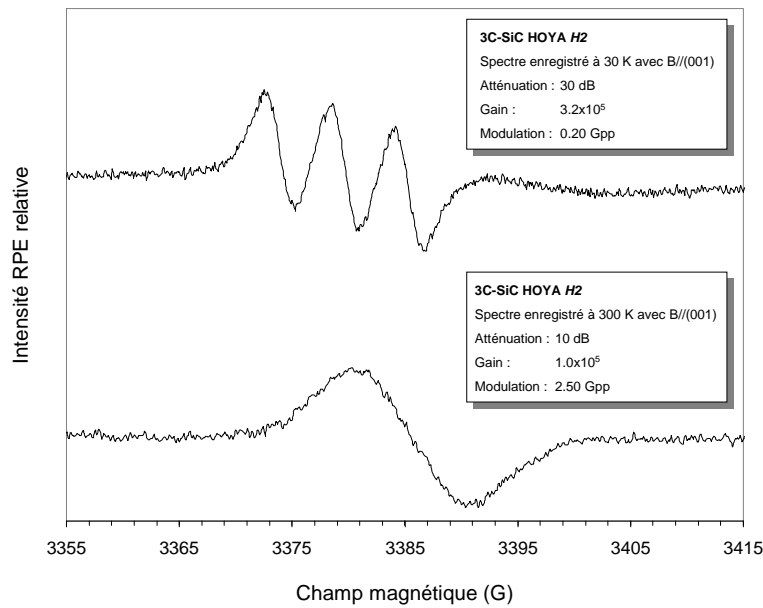


FIG. 3.7 – Signal RPE du monocristal $H2_{as-grown}$ enregistré à 30 K (haut) ainsi qu'à 300K (bas) avec B//(001).

Enfin, le spectre de $H + 1_{as-grown}$, est porté en Fig. 3.8. Il fait apparaître, du fait de la forte conductivité de ce monocristal, une forme de Dyson [217] qui implique un signal fortement élargi n'autorisant pas la mise en évidence d'éventuelles interactions hyperfines. Un phénomène d'effet de peau empêche, en effet, la pénétration du champ hyperfréquence qui se traduit par l'apparition d'une raie de résonance asymétrique. Dans ce cas, l'intensité du signal n'est plus proportionnelle au nombre réel de spins et celui-ci est sous estimé. Pour illustration, il est possible de déterminer l'épaisseur de peau δ du monocristal à partir de la valeur de résistivité ρ (à différencier du critère de qualité cristalline) :

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{4\pi 10^{-7} f}} = 14 \mu m \quad (3.1)$$

où f est la fréquence du spectromètre. L'épaisseur de peau est ainsi beaucoup trop faible pour que le champ magnétique soit homogène dans le cristal. Cela explique la difficulté de l'étude RPE dans des échantillons fortement dopés tels que $H + 1_{as-grown}$.

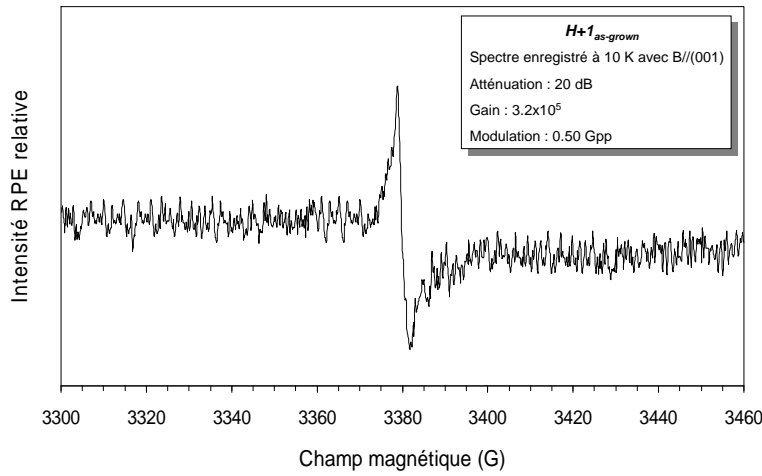


FIG. 3.8 – Signal RPE du monocristal $H + 1_{as-grown}$ enregistré à 10 K avec $B//(001)$. Mise en évidence de la forme de Dyson [217].

3.2.3.4 Conclusion

La caractérisation des monocristaux HOYA nous a permis de qualifier leur pureté cristalline en termes de défauts natifs et d'impuretés paramagnétiques. Les résultats obtenus en RPE ont confirmé ceux acquis en photoluminescence pour l'utilisation préférentielle de la plaquette $H1$ dans le cadre de notre étude sur les effets d'irradiation dans le 3C-SiC.

Nous avons observé que le spectre des échantillons $H1_{as-grown}$ et $H2_{as-grown}$ se compose du triplet de raies de l'azote donneur superposé avec un signal très large, détecté entre 4 et 300 K, possiblement imputable à la bande de défauts structuraux localisée près de l'interface de croissance SiC/Si. Nous avons, par ailleurs, constaté que les concentrations en spins de l'impureté majoritaire sont légèrement inférieures à celles annoncées par le fabricant. Il semble donc que la quantité de porteurs résiduels ne puisse rigoureusement s'expliquer par le signal de l'azote. Le signal l'échantillon $H+1_{as-grown}$ a, quant à lui, révélé une forme de Dyson imputable à la forte conductivité du monocristal. Ce dernier n'est donc pas adapté pour des mesures de résonance paramagnétique électronique.

3.3 Caractérisation des monocristaux obtenus par LPE

3.3.1 Description des échantillons CRHEA/NovaSiC

Nous caractérisons un échantillon élaboré par épitaxie en phase liquide au Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA). Rappelons brièvement que ce procédé consiste à alimenter en propane (source de carbone) une phase liquide contenant du silicium afin de faire croître SiC sur un germe immergé. Le principal intérêt de ce procédé est de permettre la déposition de couches minces monocristallines de SiC à 1100 °C seulement, soit au moins 300 °C en-dessous des températures utilisées dans les techniques traditionnelles de CVD. Les avantages du réacteur utilisé, dont le développement s'appuie largement sur une collaboration avec NovaSiC, sont nombreux puisque des vitesses de croissance de 3C-SiC d'environ 10 $\mu\text{m.h}^{-1}$ sont obtenues avec de très longues marches et une largeur à mi hauteur de la rocking curve de 200 arc s pour une épaisseur de 20 μm sur des substrats de 50 mm.

3.3.2 Mesures de LTPL

3.3.2.1 Introduction

L'échantillon étudié est issu d'une plaquette épaisse de 20 μm dont la concentration en porteurs libres, à 300 K, est très imprécisément estimée à 10^{16} cm^{-3} par des mesures de transport électronique. Il est effectivement très difficile de réaliser des contacts ohmiques⁴ de qualité satisfaisante sur un matériau aussi peu dopé [225]. Aussi nous allons voir qu'il est possible, en photoluminescence, d'estimer le taux d'impuretés de ce monocristal en utilisant un outil théorique simple développé pour GaP.

3.3.2.2 Détails expérimentaux

La mauvaise planéité du monocristal intitulé $LPE_{as-grown}$ nécessite de le maintenir sur le porte-échantillon du cryogénérateur au moyen d'une pâte à base de silicone. Du fait de la conductivité thermique moyenne de cette dernière, une fine couche est déposée de manière homogène entre le porte-échantillon et le cristal à étudier afin de bien thermaliser ce dernier durant l'acquisition d'un spectre de PL.

La source d'excitation utilisée est le laser Ti :Sa à 400 nm. L'éclairement est contrôlé par un puissance-mètre portatif avant chaque acquisition d'un spectre. La photoluminescence de l'échantillon, enregistrée à 10 K, est dispersée par le réseau gravé à 600 traits/mm équipant notre spectromètre.

3.3.2.3 Résultats et discussion

Le spectre du monocristal $LPE_{as-grown}$, enregistré avec une densité de puissance voisine de 150 mW.cm^{-2} (Fig. 3.9), s'étend typiquement depuis 1,7 jusqu'à 2,12 eV. Il s'agit du signal de la DAP Al-N déjà observé dans l'échantillon $H+I_{as-grown}$. Il se caractérise par une raie très large dominant le spectre et par une série de pics de plus faibles intensités mais relativement bien résolus entre 1,973 et 2,064 eV. Le signal de l'exciton lié à l'azote n'est pas détecté ni même celui de D_1 pourtant systématiquement observé dans les cristaux élaborés par CVD.

Bien que le pouvoir résolvant de notre système optique ne soit pas suffisant pour mettre en évidence la structure fine du signal de la DAP, il suffit toutefois pour observer les répliques phonons LA(X), TO(Γ), LO(X) et LO(Γ) situées respectivement à 76,2, 98,5, 108,9 et 117,4 meV de la

⁴Il est connu que la formation de contact ohmique est difficile dans les semiconducteurs à grand gap. Si la réalisation de contacts sur le type n du SiC est relativement maîtrisé puisque beaucoup de publications font état d'une métallisation à base de Nickel (Ni) permettant d'avoir une résistance spécifique très faible ($10^{-5} \Omega.\text{cm}^{-2}$) [218–220], la formation du contact ohmique sur le type p est plus problématique [221]. La difficulté réside en ce que le niveau du maximum de la bande de valence est relativement élevé par rapport au vide. Et aucun métal ne possède un travail de sortie proche de cette valeur. Des alliages tels que Ni/Al [222], Ni/Al [223], Ti/Ni [224] ou Ti/Ni/Al [222] sont donc nécessaires afin de pouvoir réaliser un contact de qualité sur le SiC de type p .

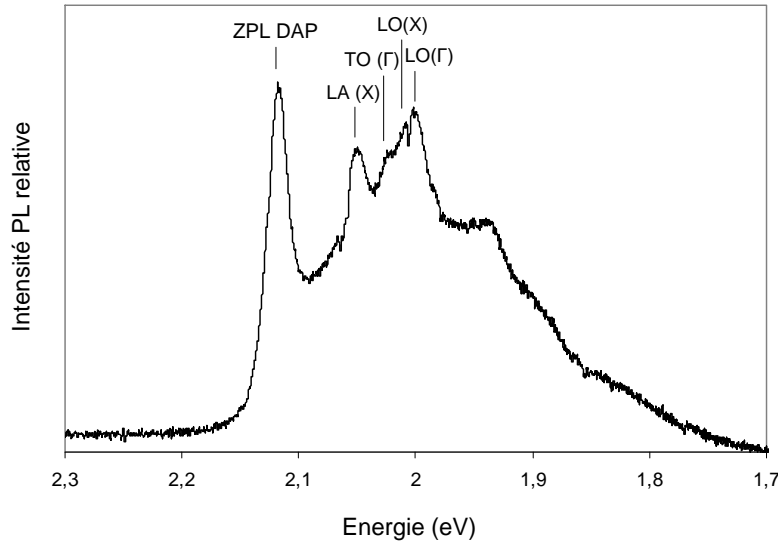


FIG. 3.9 – Signal de LTPL, enregistré à 10 K avec un fort éclairage, de l'échantillon $LPE_{as-grown}$ épitaxié en phase liquide par le CHREA.

raie 0-phonon (ZPL DAP). Quelques composantes vibrationnelles à 2-phonons très peu intenses peuvent être également discernées en augmentant drastiquement le gain de notre détecteur CCD. Le spectre est constitué d'une multitude de raies signant la recombinaison d'un électron piégé par un donneur avec un trou lié à un accepteur dont l'énergie $h\nu$ est inversement proportionnelle à la distance séparant les deux types de porteurs. Chacun des pics associés à une paire donneur-accepteur peut être ajustée au moyen de l'équation donnée par Hopfield *et al.* [226] :

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) + E_{vdW} + E_C \quad (3.2)$$

dans laquelle, E_g est la valeur de la bande interdite déterminée par l'Eq. (1.1), E_D et E_A sont, respectivement, les énergies d'ionisation du donneur et de l'accepteur et E_{vdW} représente l'énergie d'interaction de type Van der Waals (dépendance en R^{-6}) entre donneur et accepteur neutres avant la recombinaison. $E_C = e^2/4\pi\epsilon R$, avec ϵ désignant la constante diélectrique de 3C-SiC et R la distance moyenne entre les deux composantes d'une paire, caractérise quant à lui le terme d'interaction coulombienne entre les ions donneur et accepteur après la recombinaison électron-trou.

La dépendance en température et en puissance du spectre de la DAP décrite au § 3.2.2.3 peut ainsi aisément s'expliquer. Le niveau d'ionisation de l'azote étant moins profond que celui de l'aluminium (Tab. 1.3), la quantité de donneurs neutres diminue plus rapidement que la population des accepteurs neutres à mesure que s'accroît la densité d'énergie du laser d'excitation ou que l'échantillon est porté à plus haute température. Le taux de recombinaison des paires donneur-accepteurs (D-A) proches prévaut alors rapidement sur celui des DAP plus distantes. Il s'ensuit une plus forte contribution de l'énergie coulombienne entre les paires et donc un décalage du spectre vers les hautes énergies.

Les caractéristiques fournies par les fabricants indiquent que le taux de dopage de $LPE_{as-grown}$ est inférieur de plusieurs ordres de grandeur à celui du monocristal $H + 1_{as-grown}$ pour lequel nous avons également observé un signal de la DAP Al-N. Nous pouvons faire abstraction des termes E_{vdW} et E_C de l'Eq. 3.2 pour vérifier les valeurs des énergies d'ionisation des impuretés N et Al. Celles-ci peuvent être déterminées à partir des mesures de l'extinction thermique (quenching) du signal de la DAP (Fig. 3.10). Par ailleurs, l'énergie de liaison de l'azote valant environ un quart de celle de l'aluminium (Tab. 1.3), les trous resteront liés à l'impureté acceptrice au-delà de la température d'ionisation du donneur. La pente de la courbe d'Arrhénius tracée dans la

gamme des hautes températures donne alors directement la valeur de l'énergie d'ionisation de l'impureté donneuse. Nous l'estimons avec une bonne approximation à 58 meV. L'énergie de liaison de l'impureté acceptrice peut ainsi être évaluée à 267 meV. Ces valeurs sont en excellent accord avec les données de la littérature [63,67].

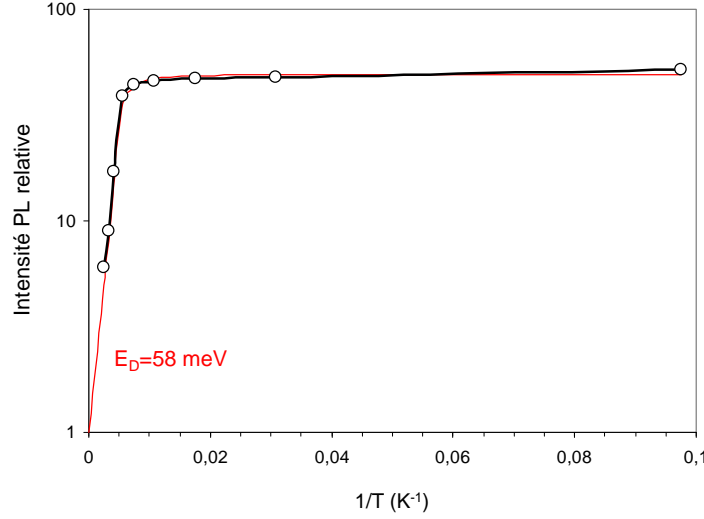


FIG. 3.10 – Tracé d'Arrhénius du signal de la paire donneur-accepteur. La pente déterminée dans le domaine des hautes températures donne l'énergie d'ionisation de l'azote donneur.

On se propose, pour terminer, de calculer la concentration en impuretés dans notre monocristal. Thomas *et al.* [227] ont établi la théorie du spectre des bandes D-A et l'ont utilisés pour interpréter le signal de photoluminescence des paires C-S dans GaP qui présente de fortes similitudes avec celui des paires N-Al observées dans le 3C-SiC. Ceci n'est pas tout à fait fortuit puisque ces deux matériaux partagent des propriétés communes telles que la même structure blende de zinc, des valeurs de gap indirect comparables ainsi que des constantes diélectriques analogues (Tab. 1.2). Il semble donc tout à fait licite d'utiliser leurs résultats afin de déterminer la distance R entre les paires d'atomes N-Al pour en déduire le taux d'impureté dans $LPE_{as-grown}$. Pour ce faire, il est indispensable d'éviter la saturation du signal de la DAP en défocalisant légèrement le faisceau laser à la surface du monocristal. En régime non saturé, la largeur à mi-hauteur ΔE de la raie 0-phonon, d'énergie $h\nu$, peut s'exprimer comme [227] :

$$\Delta E = 0,76 (h\nu - h\nu_{\infty}) \quad (3.3)$$

où $h\nu_{\infty} = E_g - E_D - E_A = 2,069$ eV serait l'énergie associée à la recombinaison directe d'un donneur avec un accepteur infiniment distants [194]. En baissant progressivement la densité de puissance de notre laser d'excitation, nous constatons que la ZPL-DAP se décale vers les basses énergies tout en diminuant de largeur à mi-hauteur. ΔE atteint la valeur de $0,8(h\nu - h\nu_{\infty}) = 6,8$ meV au seuil de détection de notre barrette CCD ce qui semble tout à fait satisfaisant pour la poursuite de notre raisonnement. En comparant alors les Eq. (3.2) et (3.3) puis en négligeant le terme d'interaction Van der Waals, nous constatons que $h\nu - h\nu_{\infty}$ est égal à E_C , soit 8,9 meV. Cette valeur justifie qu'on ait pu négliger la contribution du terme d'interaction coulombienne dans l'estimation de E_A et E_D . La distance R moyenne séparant les paires donneur-accepteurs peut ainsi être aisément déterminée :

$$R = \frac{e^2}{4\pi\epsilon E_C} = 186 \text{ \AA} \quad (3.4)$$

d'où, la concentration N_i en impureté azote ou aluminium dans $LPE_{as-grown}$:

$$N_i = \frac{1}{(\pi R)^3} = 5,01 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad (3.5)$$

Cette quantité devrait correspondre à la concentration totale en impureté acceptrice car la couche étudiée est de type n . L'absence du spectre de l'exciton lié à l'azote dans cet échantillon témoigne par ailleurs d'une forte compensation électrique. Il semblerait donc que la concentration en porteurs libres dans les matériaux épitaxiés en phase liquide soit effectivement très faible comme annoncé par le fabricant. Afin de déterminer si les taux de dopage en impuretés donneuse et acceptrice sont comparables, il serait utile d'étudier le déclin de luminescence du signal de la DAP car le temps d'extinction dépend de la distribution initiale des paires excitées et des probabilités de transition. Le calcul est différent selon que donneurs et accepteurs sont à des concentrations égales ou différentes et selon l'état de peuplement atteint en fin d'excitation. Ce phénomène a été étudié intensément par Thomas *et al.* [227].

3.3.2.4 Conclusion

Une couche mince de 3C-SiC dopé n à l'azote épitaxiée en phase liquide par le CRHEA a été caractérisée en photoluminescence. Nous avons observé que son signal est uniquement constitué du spectre relatif à la paire donneur-accepteur (N-Al). L'incorporation d'une impureté acceptrice en concentration relativement importante dans un matériau annoncé faiblement dopé tendrait à montrer que la LPE possède des propriétés extrêmement intéressantes pour certains composants de puissance de type limiteur de courant tels que les thyristors [74].

D'autre part, contrairement à ce que nous avons systématiquement constaté dans les matériaux synthétisés par CVD, le signal du centre D_1 n'a pas été détecté dans cet échantillon. Nous avons proposé que ceci soit imputable à la faible température d'obtention des cristaux lors d'une épitaxie en phase liquide comparativement à celle nécessaire pour un dépôt chimique en phase vapeur.

3.4 Conclusion du chapitre III

Nous avons entrepris une caractérisation approfondie des matériaux dont nous disposons pour l'accomplissement de ce travail de thèse. Il a tout d'abord été montré, en photoluminescence, que la face substrat des trois types de cristaux épitaxiés par CVD contient une forte concentration de défauts. Celle-ci est vraisemblablement imputable au désaccord de maille entre le substrat silicium et la couche de 3C-SiC. L'étude de l'effet du polissage réalisé par la société NovaSiC a, par ailleurs, révélé qu'un procédé simplement mécanique induit une densité importante de défauts ponctuels et étendus comme des dislocations ou des microfissures alors qu'un polissage de type mécano-chimique permet de s'affranchir de ce désagrément tout en conservant un état de surface du matériau très satisfaisant. La comparaison des différents échantillons représentatifs des couches obtenues par déposition en phase vapeur a permis de sélectionner les plaquettes qui devraient convenir pour nos futures campagnes d'irradiation. Nous utiliserons ainsi en priorité les plaquettes HOYA H1 et NovaSiC.

Un seul défaut natif, associé au signal D_1 , a été détecté en photoluminescence dans l'ensemble des cristaux élaborés par CVD. Tandis que sa concentration augmente à mesure que la qualité cristalline du matériau analysé diminue, elle ne semble pas affectée par le taux de dopage. En confrontant nos résultats avec ceux recueillis en annihilation de positons dans les mêmes échantillons, nous avons relevé une incohérence quant à l'attribution de ce centre de luminescence à la bilacune $V_{Si}V_C$.

Il semblerait, par ailleurs, que les très hautes températures catalysent la production de D_1 car nous n'avons pas détecté son signal dans un échantillon épitaxié en phase liquide. Or, la principale spécificité de ce procédé est de permettre la synthèse de SiC dès 1100 °C, soit environ 300 °C en-dessous de la température requise pour un dépôt chimique en phase vapeur. Un autre avantage

de cette technique de croissance résiderait en ce qu'elle permet l'obtention de matériaux fortement compensés pour des faible taux de dopage. Nous avons effectivement mesuré une forte concentration en impureté acceptrice (Al) dans un échantillon dopé à l'azote. Les matériaux élaborés par LPE pourraient ainsi être employés dans certains composants de puissance de type limiteur de courant. Néanmoins, les résultats obtenus au cours de cette manipulation doivent être considérés avec précaution car les plaquettes de 3C-SiC élaborées par LPE au CRHEA sont très inhomogènes et la technique de croissance est encore peu maîtrisée.

Chapitre 4

Défauts ponctuels induits par irradiation dans le 3C-SiC

4.1 Introduction

Après avoir entrepris une caractérisation approfondie de nos matériaux bruts de croissance, il est désormais possible d'étudier les effets d'irradiation dans le 3C-SiC dopé n à l'azote. Le présent chapitre est scindé en deux grandes parties selon que les mesures sont réalisées en photoluminescence à basse température ou par résonance paramagnétique électronique. Il convient de rappeler, une dernière fois, la complémentarité de ces deux outils spectroscopiques puisque la première, peu résolutive mais très sensible, permet de sonder une épaisseur limitée de matière tandis que la seconde, très sélective mais moins sensible de plusieurs ordres de grandeur, impose une caractérisation en volume sans tenir compte de la distribution spatiale des défauts au sein du matériau analysé. Il nous incombe donc de considérer ces spécificités pour l'exploitation future de nos mesures.

On se propose, dans une première expérience de photoluminescence, d'étudier l'influence d'une irradiation électronique sur le spectre de nos cristaux HOYA et NovaSiC. Pour ce faire, nous utiliserons, tout d'abord, des électrons de 1 MeV afin de comparer nos résultats avec ceux publiés dans la littérature. Une irradiation à basse énergie devrait, ensuite, nous donner des premières informations quant à l'énergie seuil de déplacement dans le sous-réseau silicium ($E_d(Si)$) du 3C-SiC. Pour statuer sur la nature intrinsèque des défauts d'irradiation observés en LTPL, nous analyserons enfin un monocristal de type p , dopé au bore. La seconde expérience doit permettre d'analyser l'éventuelle contribution de l'excitation électronique à la génération des défauts ponctuels lors du processus d'endommagement par des particules plus lourdes. Nous caractériserons, pour ce faire, des échantillons irradiés avec des protons de 12 MeV et des ions carbone de 132 MeV. Dans le cadre d'une troisième et dernière expérience de photoluminescence, nous adopterons un protocole original pour, d'une part, déterminer une valeur de l'énergie seuil de déplacement du silicium dans le polytype cubique de SiC et, d'autre part, estimer l'énergie minimale d'un faisceau d'électrons nécessaire à la génération des défauts ponctuels mis en évidence en LTPL. L'analyse de leur cinétique de production devrait, par ailleurs, nous apprendre si ces derniers sont directement produits pendant l'irradiation où s'ils résultent, au contraire, de l'association ou de la recombinaison d'autres défauts.

Nous utiliserons la résonance paramagnétique électronique pour vérifier la pertinence de notre estimation de $E_d(Si)$. Dans le cadre d'une quatrième manipulation, nous comparerons effectivement la concentration expérimentale en monolacunes de silicium avec le nombre d'atomes de silicium déplacés prédit par les codes de calcul simulant l'interaction des particules chargées avec la matière. Nous déterminerons également l'influence du type de particules incidentes sur la nature des défauts ponctuels observés en RPE. L'expérience suivante consiste en l'accumulation de fluences jusqu'à la compensation d'un échantillon. Il s'agira de vérifier le rôle essentiel joué par la

monolacune de silicium dans la compensation électrique du 3C-SiC dopé avec une impureté donneuse et de calculer le taux de production de ce défaut lors d'une irradiation avec des électrons de 1 MeV. Pour terminer, nous proposons d'entreprendre une manipulation de résonance paramagnétique électronique sous éclaircissement dans l'ensemble de nos monocristaux irradiés avec différents types de particules et dans des conditions opératoires très variées. En modifiant ainsi artificiellement l'état de charge des défauts, nous espérons observer des signaux non encore référencés dans la littérature.

4.2 Défauts d'irradiation détectés par LTPL

4.2.1 Défauts induits par irradiation avec des électrons

4.2.1.1 Introduction

Dans la gamme d'énergie accessible par l'accélérateur Van de Graaff du LSI, typiquement comprise entre 240 keV et 2,5 MeV, les défauts ponctuels sont essentiellement produits de façon isolée et diluée en volume. Les processus de création engagés confèrent, en effet, une faible probabilité d'interaction entre les défauts primaires pour former des complexes et/ou de larges agrégats. L'utilisation des électrons constitue donc une excellente opportunité pour observer les effets d'irradiation élémentaires dans le 3C-SiC.

Peu d'études entreprises par photoluminescence ont été publiées dans ce type de matériau. Itoh *et al.* [118] ont cependant établi la nomenclature des raies 0-phonon induites par des électrons dans des couches minces. Elles sont la signature d'autant de défauts ponctuels dont un seul a été formellement identifié comme étant imputable à la monolacune de silicium dans son état de charge une fois négatif [118].

L'objectif de cette première manipulation est multiple. Dans un premier temps, on se propose d'étudier l'influence d'une irradiation avec des électrons de 1 MeV sur les spectres de photoluminescence de nos échantillons HOYA et NovaSiC pour les comparer, d'une part, avec ceux des cristaux bruts de croissance et pour les confronter, d'autre part, aux résultats disponibles dans la littérature. Dans un deuxième temps, nous utilisons des électrons de basse énergie pour obtenir des premiers renseignements concernant l'énergie seuil de déplacement de Si dans le 3C-SiC. Dans un troisième et dernier temps, nous analysons un monocristal massif dopé *p* au bore, irradié avec des électrons de 400 keV¹. Les résultats acquis pourraient éventuellement nous renseigner sur la nature intrinsèque des défauts ponctuels révélés en photoluminescence et, plus particulièrement, sur celle du centre D_1 .

4.2.1.2 Détails expérimentaux

Nous disposons de quatre échantillons pour la réalisation de cette expérience. Un monocristal HOYA est, tout d'abord, irradié avec des électrons de 240 keV, c'est-à-dire à une énergie très légèrement supérieure à la valeur seuil permettant de déplacer des atomes dans le sous-réseau silicium. Honsvet *et al.* [78] estiment effectivement que l'énergie minimale d'un faisceau électronique permettant de déplacer les atomes de silicium suivant la direction cristallographique [100] est comprise entre 230 et 410 keV selon qu'ils considèrent le cas des collisions directes (e^- -Si) ou indirectes (e^- -C-Si) (Tab. 1.5). Aussi choisissons-nous d'administrer une forte fluence afin d'obtenir un signal de la monolacune de silicium suffisamment intense pour être détectable par notre système optique. Afin de limiter les processus de recombinaisons éventuels des défauts ponctuels durant l'irradiation, nous réalisons cette irradiation à 20 K, dans la queue à fenêtres FLOVAR du dispositif cryogénique VINKAC. L'échantillon est, pour ce faire, disposé à l'intérieur d'un sac en cuivre soudé par points et orienté de telle sorte que l'irradiation s'effectue, à flux modéré, sur sa face polie *finition* et le long de l'axe principal [100].

Nous irradiions également deux cristaux HOYA et NovaSiC, à 300 K, avec des électrons de 980 keV sur leur face épitaxiée et suivant la direction [100]. Ils sont soigneusement maintenus, au

¹Echantillon aimablement mis à disposition par J. Von Bardeleben (INSP, Paris)

moyen d'une feuille de cuivre, sur le porte-échantillon de CIRANO refroidi à l'eau glacée pour que la température n'excède par 20 °C. Les principales caractéristiques des irradiations sus décrites ainsi que celles concernant l'échantillon de 3C-SiC dopé *p* au bore sont reportées dans le Tab. 4.1.

Intitulé	Irradiation				Recuit		
	Particule	E (keV)	Temp. (K)	Fluence (cm ⁻²)	Flux (cm ⁻² .s ⁻¹)	Temp. (K)	Atm.
<i>H1e240k20K</i>	e ⁻	240	20	3×10 ¹⁹	1,4×10 ¹⁴	300	air
<i>H1e980k300K1F</i>	e ⁻	980	300	2×10 ¹⁷	1,2×10 ¹⁴	-	-
<i>Ne980k300K</i>	e ⁻	980	300	2×10 ¹⁷	1×10 ¹⁴	-	-
<i>Pe400k300K</i>	e ⁻	400	300	1,3×10 ¹⁸	-	-	-

TAB. 4.1 – Conditions d'irradiation des échantillons irradiés avec des électrons.

Les cristaux sont ensuite caractérisés par photoluminescence, au moyen du laser Ti :Sa doublé en fréquence à 400 nm. Chacun est, tour à tour, collé avec de la laque d'argent sur le porte-échantillon en cuivre de notre cryogénérateur pour atteindre une température de 10 K à laquelle sont acquises nos mesures. La luminescence est alors dispersée, sauf indication contraire, par un réseau gravé à 600 traits/mm.

4.2.1.3 Résultats

La Fig. 4.1 montre le spectre de LTPL de l'échantillon *H1e980k300K* (Fig. 4.1_a) que nous comparons avec celui du monocristal brut de croissance de référence *H1_{as-grown}* (Fig. 4.1_b).

Nous observons qu'une irradiation avec des électrons de 980 keV entraîne une diminution draconienne globale des raies NBE accompagnée d'un changement de leur hauteur relative puisque la réplique phonon LA(X) est plus fortement atténuée que TA(X), LO(X) et TO(Γ), par ordre croissant. Les effets d'irradiation se caractérisent toutefois davantage par l'apparition d'un signal intense s'étendant depuis 1,45 eV jusqu'à 1,97 eV. Il consiste en une série de raies fines, localisées entre 1,89 et 1,97 eV, ainsi qu'en une multitude de pics plus larges et moins bien résolus distribués sur un fond continu de luminescence.

Le spectre de *H1e980k300K1F* est tout à fait comparable avec celui obtenu par Itoh *et al.* [118] après irradiation avec des électrons de 1 MeV d'une couche mince élaborée par CVD. Ces auteurs ont proposé une terminologie originale pour désigner les défauts ponctuels générés par l'endommagement que nous empruntons tout au long de ce mémoire. Ainsi, les pics identifiés entre 1,89 et 1,97 eV sont labellisés D_1 , α , β_1 , β_2 , E et γ et correspondent à des ZPL. Parmi celles-ci, la raie E , repérée à 1,913 eV, domine largement le spectre de photoluminescence. Elle est la signature de la monolacune de silicium dans son état de charge une fois négatif [118]. L'inventaire des raies 0-phonon identifiées dans notre échantillon, accompagnées de leur position en énergie, est consigné dans le Tab. 4.2. Pour comparaison, nous y reportons également les résultats acquis par Itoh *et al.* [118] ainsi que ceux d'autres travaux beaucoup plus anciens [86, 156, 170].

Le massif formé de raies plus larges, observé en-dessous de 1,95 eV, est très vraisemblablement constitué des répliques vibrationnelles des raies 0-phonon énumérées plus haut. Une reconstitution numérique du signal d'un monocristal irradié [Annexe D] nous indique, en effet, que le meilleur ajustement des pics expérimentaux est obtenu pour des positions en énergie assez similaires avec celles attendues pour les répliques phonons des différentes ZPL aux points X et Γ de la zone de Brillouin (Tab. 2.2), au voisinage desquels les densités d'états sont les plus importantes dans le 3C-SiC.

La raie δ , recensée dans le Tab. 4.2, n'a pas encore été introduite. Tel que l'illustrent les tracés d'Arrhenius reportés en Fig. 4.2, son signal est uniquement observé au-dessus de 15 K. Il atteint un maximum d'intensité à 50 K pour diminuer ensuite et disparaître aux alentours de 100 K. Cette dépendance en température singulière suggère que l'origine de δ diffère de celle des autres raies 0-phonon. Ces dernières sont, en effet, détectées dès 10 K puis augmentent d'intensité jusqu'à

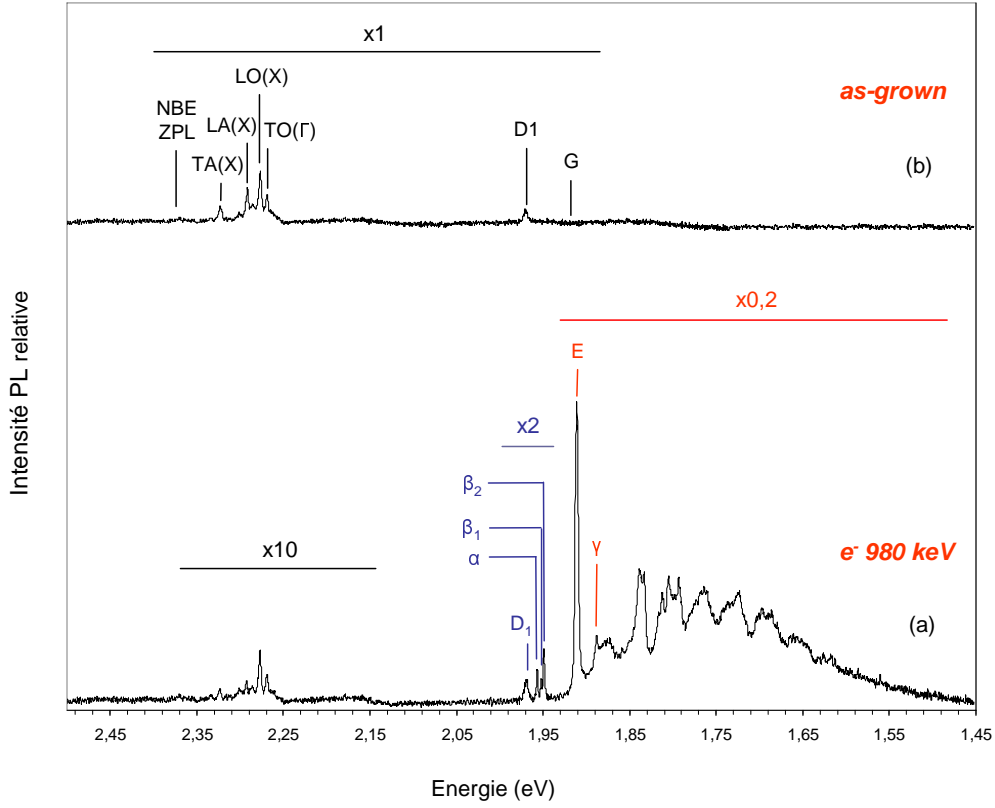


FIG. 4.1 – Spectres de photoluminescence, enregistrés à 10 K au moyen du réseau gravé à 300 traits/mm équipant notre spectromètre, des échantillons (a) $H1e980k300K1F$ et (b) $H1_{as-grown}$.

	Ce travail	Itoh <i>et al.</i> [118]	Choyke <i>et al.</i> [156, 170]	Geiczky <i>et al.</i> [86]
Mesure	PL à 10 K	PL à 2 K	PL à 2 K	CL à 100 K
Matériau	Monocristal	Couche mince	Monocristal	Monocristal
Irradiation	e^- de 1 MeV	e^- de 1 MeV	H^+/e^-	e^- de 3.5 MeV
ZPL identifiées	1,971 eV (D_1)	1,973 eV (D_1)	1,974 eV (D_1)	1,970 eV (A_0)
		1,964 eV (α_1)		
	1,959 eV (α)	1,959 eV (α_2)		
	1,955 eV (β_1)	1,954 eV (β_1)		1,953 eV (B_0)
	1,954 eV (β_2)	1,952 eV (β_2)		
	1,921 eV (δ)	1,922 eV (δ)		
	1,912 eV (E)	1,913 eV (E)		
	1,890 eV (γ)	1,893 eV (γ)		

TAB. 4.2 – Raies 0-phonon observées dans le monocristal $H1e980k300K1F$. Les résultats expérimentaux obtenus antérieurement en photoluminescence et en cathodoluminescence sont également proposés à titre de comparaison.

25 K environ pour décroître à plus haute température avec une cinétique plus ou moins rapide. Les énergies d'activation associées à ces mécanismes d'extinction de la photoluminescence, estimées au moyen de l'Eq. (2.5), valent typiquement quelques dizaines de meV. Nous déterminons ainsi

les valeurs respectives de 67 et 74 meV pour le centre D_1 et la raie E . Notons que l'ensemble des ZPL se décalent vers les basses énergies au fur et à mesure que la température augmente conséquemment à la diminution progressive de la largeur de bande interdite (Eq. 1.1). Au-delà de 175 K, la structure fine du spectre se réduit au seul fond continu s'étendant entre 1,45 et 1,95 eV. L'intensité de ce dernier s'atténue promptement pour disparaître dès 220 K. L'énergie d'activation liée à ce processus est alors estimée à $(0,51 \pm 0,05)$ eV.

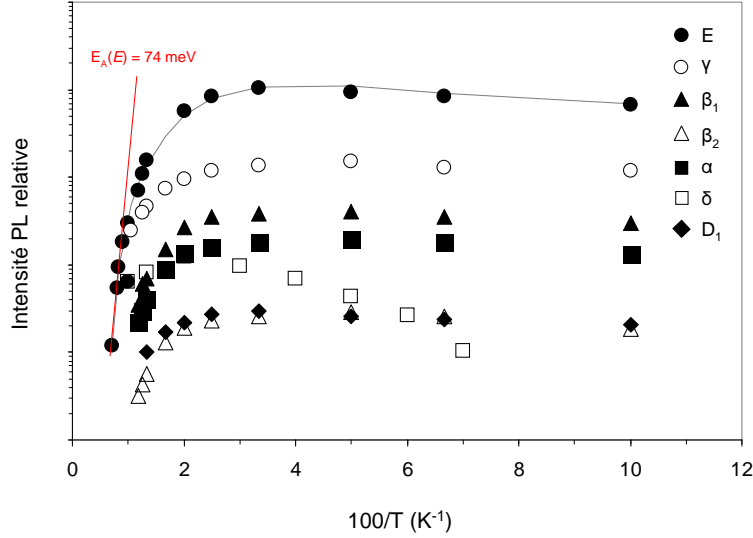


FIG. 4.2 – Dépendance en température des raies de luminescence D_1 , α , β , δ , E et γ mesurée dans le monocristal $H1e980k300K1F$. L'énergie d'activation associée à la raie E est donnée pour illustration.

Si l'on compare, à présent, les spectres de photoluminescence des échantillons $H1e240k20K$ (Fig. 4.3_a) et $H1e980k300K1F$ (Fig. 4.3_b) acquis dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques, nous constatons que le premier n'est plus constitué que du centre D_1 , de la ZPL E et de leurs répliques phonons dispersées sur un fond continu compris entre 1,63 et 1,9 eV. Des monolacunes de silicium sont donc générées au cours d'une irradiation avec des électrons de 240 keV. La faible intensité intégrée (c'est-à-dire l'aire) de la raie E , comparativement à celle calculée dans le monocristal $H1980k300K1F$ irradié à faible fluence, nous enseigne que leur concentration est, néanmoins, très faible dans l'épaisseur de matériau sondée. Aucune évolution du centre D_1 n'est par ailleurs constatée après une irradiation à faible énergie.

Notre étude préliminaire de caractérisation des matériaux bruts de croissance a permis de mettre en exergue l'infériorité, en terme de qualité cristalline, de la couche épitaxiée NovaSiC vis à vis de son homologue HOYA ($H1$) finalement retenue pour la campagne d'irradiation (Fig. 3.5). Nous avons alors constaté, dans cette première, un fond de luminescence relativement important entre 1,5 et 2 eV environ, ainsi que des raies PL de FWHM plus conséquentes et légèrement décalées vers les basses énergies. Des observations similaires peuvent être tirées de l'analyse du spectre de l'échantillon $Ne980k300K$. Bien qu'aucune comparaison directe avec $H1e980k300K1F$ n'ait pu être entreprise, nous constatons que les hauteurs relatives des ZPL mesurées dans les deux cristaux sont assez similaires, à l'exception de la raie β cependant localisée précisément à 1,951 eV. Cette dernière, anormalement intense, se substitue au doublet (β_1 , β_2) observé dans l'échantillon HOYA. Aussi, la présence d'un épaulement du pic à haute énergie suggère que deux raies puissent y être confondues. Une déconvolution sous *Peakfit* [228] de la raie β permet effectivement d'identifier β_1 à 1,953 eV et β_2 à 1,950 eV dans un ratio d'intensité compatible avec celui calculé dans $H1e980k300K1F$ (Fig. 3.5).

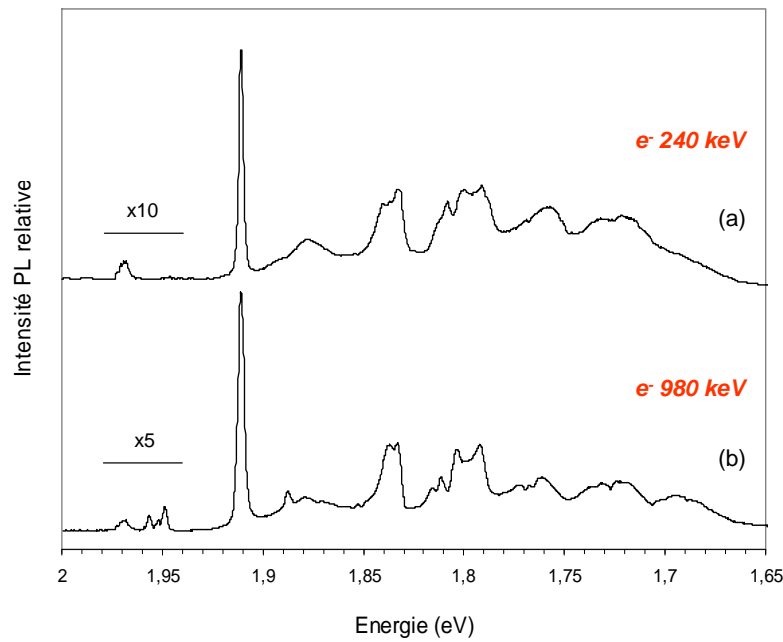


FIG. 4.3 – Spectres de photoluminescence, enregistrés à 10 K, des monocristaux (a) *H1e240k20K* et (b) *H1e980k300K1F*.

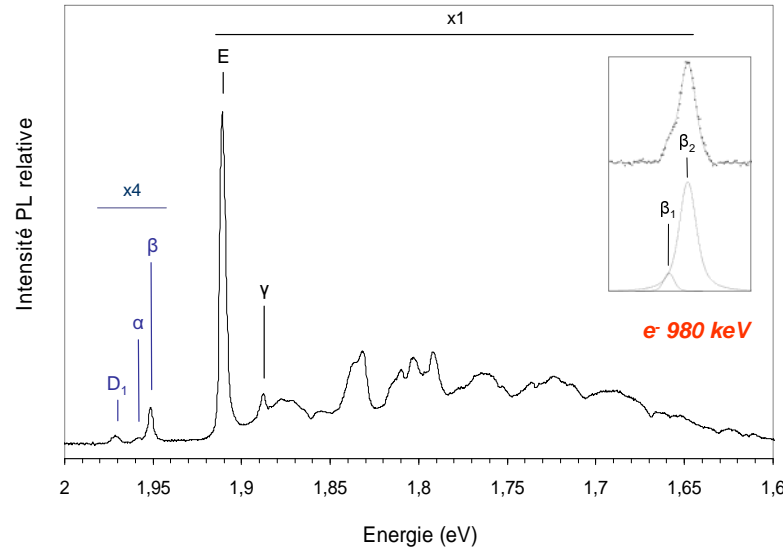


FIG. 4.4 – Spectre de LTPL, enregistré à 10 K, de l'échantillon *Ne980k300K*. La déconvolution de la raie β en deux pics β_1 et β_2 est illustrée en insert.

Pour achever cette première étude sur les effets d'irradiation induits par des électrons dans le 3C-SiC, nous analysons le signal du monocristal *Pe400k300K*, de type *p* dopé au bore (Fig. 4.5). Ce matériau se distingue par sa qualité cristalline tout à fait remarquable conférant aux raies 0-phonon une FWHM moyenne trois fois inférieure à celle obtenue dans *H1e980k300K1F*. Des électrons de 400 keV impliquent l'apparition des ZPL α , β_1 , β_2 , δ , E et γ . Il n'est en revanche pas

possible de corréler la production du centre D_1 avec l'irradiation puisque cet échantillon n'a pu être caractérisé avant la phase d'endommagement. Le spectre de l'exciton lié au bore consistant en deux ZPL localisées à 1,62 et 1,67 eV [229] accompagnées de leurs répliques phonons à plus basse énergie n'est, par ailleurs, pas observé.

Précisons enfin que l'importance relative du signal δ atteste vraisemblablement d'une mauvaise thermalisation à 10 K du monocristal. Une dépendance en température des raies de luminescence sur la base de celle proposée en Fig. 4.2 nous indique, effectivement, que le spectre de LTPL de *Pe400k300K* (Fig. 4.5) a vraisemblablement été enregistré à 30 K.

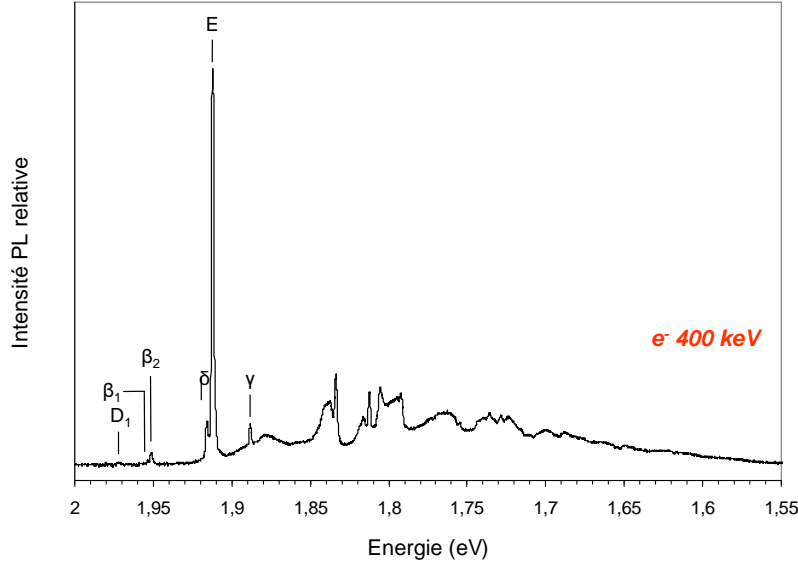


FIG. 4.5 – Signal de LTPL, enregistré à une température estimée de 30 K, de l'échantillon *Pe400k300K*.

4.2.1.4 Discussion

Nous avons observé qu'une irradiation avec des électrons de 1 MeV implique une diminution draconienne, même pour une faible fluence, du spectre de l'exciton lié à l'azote dans l'ensemble de nos échantillons. Ce phénomène peut raisonnablement s'expliquer par la création de canaux de recombinaisons additionnels introduits pendant la phase d'endommagement et dont l'origine peut être soit radiative, soit non radiative. Nous avons effectivement constaté, par ailleurs, l'apparition d'un signal intense entre 1,6 et 2 eV. Il se compose d'une série de raies 0-phonon, localisée entre 1,8 et 1,97 eV, accompagnée de leur répliques vibrationnelles à plus basse énergie elles-mêmes distribuées sur un fond continu de luminescence. La nature des mécanismes impliqués dans les recombinaisons associées aux ZPL D_1 , α , β_1 , β_2 , E et γ n'a pu être clairement identifiée. Nonobstant, dans le cas d'une transition engageant un porteur libre, les profils des raies 0-phonon seraient déterminés par la statistique de Maxwell-Boltzmann et leur FWHM varierait comme $k_B T$. La dépendance en température des spectres de photoluminescence ne correspond pas à un comportement de ce type. En conséquence, les processus de recombinaisons mis en jeu concernent vraisemblablement une transition d'état lié vers état lié. Puisque l'enveloppe du spectre n'est pas caractéristique de l'émission d'une paire donneur-accepteur [194], la recombinaison d'un exciton lié constitue donc le mécanisme privilégié. Précisons enfin que des mesures de photoluminescence résolue en temps, entreprises sur le laser LUCA² au CEA à Saclay, ont permis d'estimer à quelques dizaines de microsecondes le temps de vie de la raie E , soit bien plus que celles des excitons liés

²Expérience réalisée en étroite collaboration avec G. Geoffroy du Laboratoire des Solides Irradiés

aux impuretés donneuses et acceptrices les plus répandues dans le carbure de silicium [230]. Ainsi, une quelconque intervention de l'effet Auger peut être résolument exclue.

La finesse des raies 0-phonon est tout à fait caractéristique de défauts ponctuels dont la nature reste, pour l'heure, totalement obscure. La monolacune de silicium dans son état de charge une fois négatif [118] a néanmoins été formellement attribuée à la ZPL E . Nous avons observé cette dernière dans l'ensemble de nos échantillons, y compris dans celui irradié avec des électrons de 240 keV. Dans ce dernier cas toutefois, l'intensité très ténue de son signal de luminescence suggère que l'irradiation ait été effectuée au voisinage du seuil nécessaire au déplacement des atomes dans le sous-réseau silicium du 3C-SiC. Une application triviale de l'Eq. (1.6) révèle, par ailleurs que l'énergie maximale transférée à des atomes de Si par des électrons de 240 keV est d'environ 23 eV lors d'un choc frontal. L'énergie seuil de déplacement du silicium le long de l'axe cristallographique [100] devrait donc être comparable avec cette dernière valeur dans la cas d'une collision directe (e^- -Si).

Le spectre de $H1e240k20K$ s'est toutefois différencié de celui des autres échantillons en ceci que, d'une part, les ZPL α , β_1 , β_2 et γ n'y sont pas détectées et d'autre part, l'intensité de D_1 n'a rigoureusement pas varié avec l'irradiation. Si l'on considère que ces raies 0-phonon sont la signature de défauts primaires, c'est-à-dire ne résultant pas de l'association ou de la recombinaison d'autres défauts, nous pouvons légitimement proposer que l'énergie de formation de ces derniers soit supérieure à celle de V_{Si}^- . Il semble donc, après analyse du Tab. 1.8 que la monolacune de carbone et l'antisite de carbone susceptibles d'être générés de façon préférentielle pendant la phase d'endommagement ne soient associés à aucune des ZPL précitées.

D'autre part, l'implication d'une impureté introduite durant l'élaboration du matériau doit être discutée. Vainer *et al.* [126] suggèrent, en effet que le centre D_1 soit imputable au complexe $V_{Si}N_C$. Or, l'analyse du spectre d'un monocristal massif irradié avec des électrons de 400 keV et dopé au bore, dans lequel n'est identifié aucun signal de la paire donneur-accepteur N-B [68,231] témoignant d'une compensation électrique importante du matériau, révèle distinctement la présence des ZPL D_1 , β_1 , β_2 et γ . Il paraît donc peu vraisemblable que l'azote leur soit associé. Le cas de la raie α ne peut, quant à lui, être tranché puisque l'absence de son signal dans l'échantillon de type p peut être attribuée soit à la nature effectivement extrinsèque du défaut ponctuel auquel elle est liée, soit, à l'énergie d'irradiation insuffisante pour engendrer sa production. L'hydrogène constitue, par ailleurs, une impureté introduite en concentration non négligeable pendant la phase d'épitaxie CVD. En effet, l'incorporation de l'azote s'effectue généralement sous flux de H_2 tandis que le dopage au bore est obtenu en injectant le gaz B_2H_6 dans la chambre de croissance. Cependant, les hauteurs relatives tout à fait comparables des ZPL D_1 , β_1 , β_2 et γ dans nos échantillons de type n comme dans celui de type p laisse définitivement présager de la nature intrinsèque des défauts ponctuels d'irradiation observés en photoluminescence.

4.2.1.5 Conclusion

Nous avons étudié les effets d'irradiation élémentaires induits par des électrons dans nos matériaux de 3C-SiC. La population de défauts ponctuels a été recensée en identifiant leur raie 0-phonon qui, associées avec leurs composantes vibrationnelles, induisent un signal intense entre 1,6 et 2 eV environ. Bien que le type de transition impliquée dans cet ensemble de recombinaisons radiatives n'ait pu être clairement explicité, nous avons cependant priorisé l'hypothèse d'un mécanisme associé avec la recombinaison d'un exciton lié.

Si l'on excepte le cas particulier de la monolacune de silicium dont l'attribution fait aujourd'hui l'objet d'un véritable consensus, la nature des défauts observés en photoluminescence est sujette à controverse comme en témoigne le nombre de publications tout à fait conséquente sur le centre D_1 . Nos mesures ont cependant révélé qu'ils sont vraisemblablement intrinsèques à SiC et n'impliquent probablement pas le sous-réseau carbone. Nous avons effectivement montré qu'ils ne sont pas générés lors d'une irradiation à 240 keV puisqu'à cette énergie, seul le signal de la monolacune de silicium est observé. De fait l'hypothèse relativement ancienne du complexe lacune-antisite $V_{Si}N_C$ mais peu discutée jusqu'alors pour expliquer l'origine de D_1 pourrait être raisonnablement écartée.

4.2.2 Défauts induits par irradiation avec des protons et des ions carbone

4.2.2.1 Introduction

Après avoir observé les effets d'irradiation induits par des électrons de différentes énergies dans le 3C-SiC, on se propose maintenant de caractériser des échantillons irradiés avec des protons H^+ de 12 MeV et des ions carbone C^+ de 132 MeV dont l'utilisation devrait permettre d'étudier l'éventuelle contribution de l'excitation électronique dans le processus de création de défauts.

En effet, contrairement aux électrons, ces particules ont des mécanismes d'interactions complexes avec la matière de sorte qu'il faille distinguer le début de leur fin de trajectoire au cours de laquelle ils concèdent la majeure partie de leur énergie propre. Aussi, les calculs fournis par la simulation SRIM nous enseignent que le parcours de ces particules dans le 3C-SiC vaut, respectivement, 700 μm pour H^+ et 200 μm pour C^+ (Fig. 4.15), c'est-à-dire bien plus que l'épaisseur de nos monocristaux. Les défauts ponctuels générés correspondent donc, dans tous les cas, à la région des traces latentes impliquant une très forte ionisation des atomes de la cible.

Il existe peu d'études expérimentales entreprises au moyen des techniques spectroscopiques de luminescence dans le 3C-SiC irradié avec des ions. Faisons simplement référence aux résultats acquis en cathodoluminescence par Nesterov *et al.* [232] après irradiation d'un monocristal massif avec des protons de 2 MeV. Ces auteurs ont identifié les raies 0-phonon A_0 , B_0 , C_0 et D_0 , équivalentes aux ZPL D_1 , β_1 , E et γ dans la nomenclature de Itoh *et al.* [118], comme l'avaient déjà partiellement observées Geiczey *et al.* [86] ainsi que Geitsi *et al.* [233] après irradiation avec des électrons de 3,5 MeV.

Choyke *et al.* [156, 170, 234] ont, pour leur part, utilisé des ions de basse énergie issus des éléments He , B , Al ou P pour une implantation dans des couches minces. Dans ce cas, toutefois, l'endommagement fut systématiquement suivi d'une phase de recuit à haute température pour favoriser, d'une part, la diffusion des impuretés dans le matériau et permettre, d'autre part, l'obtention d'un spectre de LTPL exploitable malgré une concentration importante en défauts ponctuels générés dans la région des cascades.

4.2.2.2 Détails expérimentaux

Deux monocristaux HOYA sont irradiés avec des protons de 12 MeV, sous vide d'air et à la température ambiante au CERI, à Orléans. Ils sont placés sur un support refroidi par circulation d'eau. Toutefois, afin de modérer l'échauffement du porte-échantillon, le flux est limité à environ $10^{12} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Une irradiation, à 300 K, avec des ions carbone C^+ de 132 MeV est réalisée au GANIL, à Caen. Dans ce cas, l'échantillon est collé avec de la laque d'argent sur un porte-échantillon ne pouvant être, quant à lui, refroidi durant l'endommagement. Pour cette raison, le flux de particules incident n'excède par $10^9 \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Les caractéristiques importantes des irradiations sont résumées dans le Tab. 4.3.

Intitulé	Irradiation				
	Particule	Energie (MeV)	Temp. (K)	Fluence (cm^{-2})	Flux ($\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
<i>H1H12M300K1F</i>	H^+	12	300	$3,66 \times 10^{14}$	5×10^{11}
<i>H1H12M300K2F</i>	H^+	12	300	$4,41 \times 10^{16}$	$2,5 \times 10^{12}$
<i>H2C132M300K</i>	C^+	132	300	$2,50 \times 10^{14}$	2×10^9

TAB. 4.3 – Conditions d'irradiation des échantillons irradiés avec des protons et avec des ions carbone.

Les échantillons sont ensuite analysés en photoluminescence, au moyen du laser Ti :Sa doublé en fréquence à 400 nm. Ils sont, pour ce faire, fixés sur le porte-échantillon en cuivre de notre cryogénérateur pour être thermalisés à 10 K, température à laquelle sont acquises nos mesures.

La luminescence des matériaux est dispersée par un réseau gravé à 600 traits/mm. Notons enfin que l'endommagement important de nos monocristaux a fortement modifié leur aspect extérieur puisque leur teinte varie du jaune translucide pour *H1H12M300K1F* jusqu'au noir opaque pour *H1H12M300K2F*. Ainsi, contrairement au cas des irradiations électroniques, aucune analyse comparative absolue entre les spectres de photoluminescence de ces trois échantillons ne peut être raisonnablement envisagée.

4.2.2.3 Résultats et discussion

Les spectres de photoluminescence des trois monocristaux, consignés en Fig. 4.6, sont qualitativement similaires à ceux des échantillons irradiés avec des électrons suffisamment énergétiques (Fig. 4.1). Ils se composent, en effet, des raies 0-phonon D_1 , α , β_1 , β_2 , E et γ associées avec leurs répliques vibrationnelles, elles-mêmes distribuées sur un fond continu s'étendant entre 1,6 et 1,92 eV environ. Précisons que le signal de l'exciton lié à l'azote n'est plus détecté dans aucun des cristaux analysés.

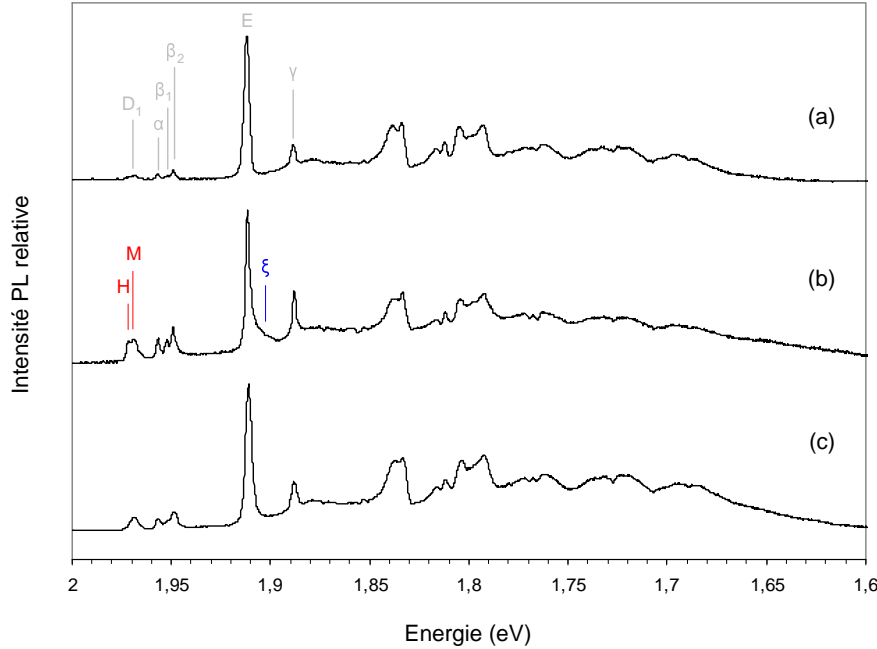


FIG. 4.6 – Spectres de photoluminescence, enregistrés à 10 K, des monocristaux HOYA irradiés avec des protons de 12 MeV à la fluence de (a) $3.66 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et de (b) $4.41 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et (c) avec des ions carbones de 132 MeV. Le symbole ξ désigne la présence d'un mode résonnant à 66,5 meV associé au centre D_1 [156].

Nous remarquons toutefois que l'utilisation de protons et d'ions carbone implique une sévère diminution du rapport d'intensité moyen calculé entre la raie E et l'ensemble des autres ZPL. En ceci, le spectre de *H1H12M300K2F* (Fig. 4.1_b) est particulièrement représentatif. Deux interprétations antithétiques peuvent alors être tirées de cette observation. La première consiste à soutenir l'hypothèse de la formation privilégiée des défauts associés à D_1 , α , β_1 , β_2 et γ avec des particules plus massives et très énergétiques, signifiant par là même leur nature complexe tandis que la seconde suppose la recombinaison partielle des monolacunes de silicium pendant le processus d'irradiation. Bien que l'impossibilité d'entreprendre une étude comparative absolue entre les échantillons ne nous permette pas de discriminer formellement l'une ou l'autre de ces propositions, ou bien encore de soutenir les deux à la fois, l'invariance des ratios mesurés entre les raies D_1 , α , β_1 , β_2 et γ en fonction du type d'irradiation tend à prioriser la seconde hypothèse. Par ailleurs, des

mesures de SAP effectuées dans ces trois monocristaux [153] montrent que la concentration et/ou la taille des défauts lacunaires, de type *ions négatifs*, augmente avec la fluence et l'énergie propre des particules incidentes. Ainsi, la bilacune $V_{Si}V_C$ constitue le piège principal pour les positons dans le cas d'une irradiation avec des protons à $4,41 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et avec des ions carbone tandis que la monolacune V_{Si} est majoritairement détectée lors d'une irradiation avec des électrons d'énergie voisine du MeV.

Le spectre du centre D_1 observé dans l'échantillon $H1H12M300K2F$ (Fig. 4.6_b), irradié avec des protons à forte fluence, est différent de celui des autres monocristaux. Il laisse effectivement apparaître deux raies superposées qu'une déconvolution numérique sous *Peakfit* permet de localiser à 1,973 eV, pour la plus énergétique et à 1,971 eV, pour la plus intense. Choyke *et al.* [156] ont observé, les premiers, la structure fine associée à ce centre de luminescence constituée, de plus, du mode résonnant ξ à 66,5 meV responsable de l'épaule de la raie E à basses énergies. Leurs mesures de LTPL, effectuées à 1,2 K, ont plus précisément mis en exergue l'existence de trois raies annotées H (high), M (medium) et L (low) selon le domaine de température dans lequel chacune prime sur les deux autres. Ainsi L domine le spectre de D_1 à 2 K, M est la plus intense jusqu'à 10 K tandis que la transition radiative associée à H est privilégiée pour des températures supérieures.

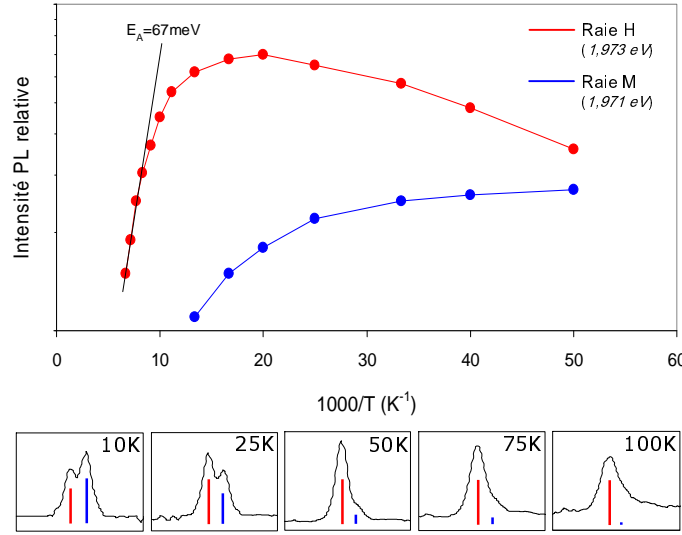


FIG. 4.7 – Tracés d'Arrhenius de la dépendance en température de l'intensité des raies 0-phonon H (tracé bleu) et M (tracé rouge) associées au centre D_1 . Les traits verticaux bleu et rouge symbolisent la hauteur relative des raies H et M enregistrées aux températures indiquées après une déconvolution du spectre de D_1 .

Egilsson *et al.* [235] ont montré que les positions en énergie de ce triplet de raies s'ajustent très convenablement selon une série d'états hydrogénoïdes. De récents travaux expérimentaux [164, 166, 236] attribuent, pour leur part, l'émission PL du centre D_1 à la recombinaison d'un exciton lié à un défaut isoélectronique et pseudo-donneur. Cette dernière propriété signifie que le défaut présente un état de charge neutre dans la bande interdite mais qu'il possède cependant un potentiel attractif pour les trous. Aussi, une fois l'un de ces porteurs de charge capté par le défaut, un électron peut être attiré puis finalement piégé par l'intermédiaire du potentiel coulombien. L'émission radiative de l'exciton lié est donc associée avec la recombinaison entre la particule faiblement liée et le trou fortement localisé sur le défaut.

Dans le domaine des hautes températures, l'électron peut alors être émis dans la bande de conduction. Ce mécanisme est précisément responsable de l'extinction thermique du centre D_1 , effective au-delà de 150 K. Dans ce cas, l'état fondamental E_{h,D_1} du défaut pseudo-donneur peut être calculé au moyen de l'expression suivante :

$$E_{h,D_1} = E_g - (E_{D_1} + E_A) = 360 \text{ meV} \quad (4.1)$$

où $E_g=2,396$ eV est la largeur de bande interdite à 10 K donnée par l'Eq. (1.1), $E_A=67$ meV représente l'énergie d'activation attachée au quenching de D_1 (Fig. refArrhenius) et $E_{D_1}=1,969$ eV désigne l'énergie de la transition radiative de moindre énergie attribuée à la raie L [156].

Ainsi, l'état fondamental du défaut D_1 doit être localisé, dans le polytype cubique de SiC, à 0,36 eV au-dessus du maximum de la bande de valence (E_V). Cette position est tout à fait similaire avec celle calculée dans les structures hexagonales [159,160,168]. Storasta *et al.* [178] ont récemment mis en évidence, par des mesures de DLTS, la présence d'un centre accepteur profond, labellisé $HS1$, situé précisément à $E_V+0,343$ eV dans le gap du 4H-SiC et dont la corrélation avec D_1 semble désormais faire l'objet d'un véritable consensus. Aussi, la concentration relativement importante de ce défaut déterminée dans les matériaux bruts de croissance tend à montrer que son énergie de formation est comparable avec celles de V_C , V_{Si} , Si_C ou encore C_{Si} (Tab. 1.8). Néanmoins, l'antisite de carbone peut être écarté d'emblée puisque les calculs de Torpo *et al.* [109] basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec approximation de la densité locale (LDA) montrent qu'il ne possède aucun état de charge stable dans le 3C-SiC. Il ne faut cependant pas, en toute rigueur, exclure l'hypothèse d'un complexe impliquant des antisites de carbone. La monolacune de carbone et, par conséquent, les complexes incluant des liaisons pendantes Si ne peuvent expliquer les résultats expérimentaux puisqu'il donnent naissance à des niveaux d'ionisation beaucoup trop proches de la bande de conduction [113]. Il semble, par ailleurs, peu probable que l'interaction de deux monolacunes de carbone au sein d'une bilacune puisse modifier la position des niveaux d'ionisation pour la faire correspondre avec celle du défaut D_1 (Tab. 1.7). En référence à d'anciens calculs, formellement invalidés depuis [120], localisant l'état d'ionisation (0/+) de la monolacune de silicium à 1,96 eV au-dessus de E_V [237], Fissel *et al.* [165] ont, un temps, proposé que ce défaut puisse être associé à D_1 . Bockstedte *et al.* [120] ont, quant à eux, prédit que le niveau d'ionisation de l'antisite de silicium se situe à $E_V+0,37$ eV ce qui est analogue avec la position du centre D_1 déterminée plus haut. L'hypothèse de Si_C sera discutée plus avant dans le prochain chapitre.

4.2.2.4 Conclusion

Nous avons montré que la nature des défauts générés par une irradiation avec des protons de 12 MeV et des ions carbone de 132 MeV, dans la région des traces latentes, est identique à celle induite par des électrons. Cela n'a d'ailleurs rien de particulièrement étonnant puisque, dans la région des traces, l'effet initial de la particule est uniquement de provoquer l'ionisation des atomes de la cible en produisant des électrons de haute énergie. Ce sont ces derniers qui provoqueront, par la suite, l'apparition de défauts ponctuels, de façon tout à fait semblable à un faisceau externe d'électrons. La répartition spatiale des défauts peut toutefois être fortement affectée par le caractère inhomogène (concentration autour du parcours de l'ion) de la distribution des défauts. Néanmoins, la faible intensité relative du signal de la monolacune de silicium engendrée par ce premier type de particules suggère qu'elle soit impliquée dans des mécanismes de recombinaison activés pendant la phase d'endommagement à la température ambiante. Une analyse fine de ce problème devrait intégrer les effets dits *de pointe thermique*, c'est-à-dire une augmentation significative de la température locale du matériau autour de la trace de l'ion.

Pour étudier réellement l'incidence de l'excitation électronique sur la nature des défauts induits, il serait nécessaire d'utiliser des ions plus massifs tels que des ions krypton, ou des ions xénon. Pour illustration, le Tab. (4.4) présente les pertes d'énergie électronique, calculées par SRIM, pour différents ions d'énergie 12 MeV/nucléon. Nous observons que la perte d'énergie électronique augmente lorsqu'on passe des protons aux ions carbone mais elle augmente encore plus fortement pour les ions krypton ou xénon. Avec des masses aussi élevées, les processus de génération des défauts pourraient dès lors différer.

Ion	H ⁺	C ⁺	Kr ⁺	Xe ⁺
(dE/dx) _{elec} (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	3,2×10 ⁻²	1,1	30	57

TAB. 4.4 – Rapports entre les pertes d'énergies électroniques et nucléaires pour différents ions d'énergie 12 MeV/nucléon.

4.2.3 Détermination de $E_d(Si)$ et estimation de l'énergie seuil de création des défauts d'irradiation

4.2.3.1 Introduction

L'énergie seuil de déplacement E_d est une grandeur essentielle et fondamentale pour décrire les processus d'irradiation dans la matière en ceci qu'elle conditionne directement les valeurs de section efficace de déplacements atomiques σ_d [Annexe E] requises pour le calcul du nombre de déplacements par atome (dpa³). Sa valeur expérimentale est généralement acquise en irradiant le matériau cible avec une source d'électrons d'énergie croissante jusqu'à générer des défauts ponctuels impliquant l'espèce atomique considérée. Steeds *et al.* [80] ont adopté ce protocole pour évaluer l'énergie seuil de déplacement dans le sous-réseau silicium ($E_d(Si)$) des polytypes 4H et 6H-SiC selon l'axe cristallographique $[000\bar{1}]$. Ces auteurs ont effectivement fait varier l'énergie des électrons issus d'un MET jusqu'à détecter le signal de photoluminescence de la monolacune de silicium. Pour ce qui concerne la structure cubique de SiC, Geiczy *et al.* [86] ont employé la technique de cathodoluminescence, couplée à un accélérateur Van de Graaff, pour estimer cette énergie seuil de déplacement à 18 eV, dans le cas d'une collision directe (e⁻-Si) et à 35 eV, lors d'un choc indirect (e⁻-C-Si) suivant la direction $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Ces valeurs sont cependant très inférieures à celles acquises au moyen d'un MET par Honsvet *et al.* [78] puisque respectivement données à 38 et 75 eV. La littérature (Tab. 1.5) met ainsi en évidence de fortes disparités quant à l'appréciation de $E_d(Si)$. Ceci est inhérent, d'une part, à la technique utilisée. Il est, en effet, remarquable de constater que les résultats obtenus en CL, PL ou en RPE sous-estiment systématiquement ceux recueillis en MET, RBS ou encore en SAP. Le fait que chaque valeur d'énergie seuil soit généralement associée à une direction cristallographique bien précise souligne, d'autre part, l'anisotropie importante du carbure de silicium.

Les valeurs théoriques sont également très dissemblables selon que les modèles utilisent la dynamique moléculaire (DM) classique, avec le potentiel de Tersoff dans sa forme originelle ou modifiée, ou selon qu'ils emploient la DM *ab initio* (Tab. 1.6). Par ailleurs, certaines différences peuvent s'expliquer par la définition même retenue pour l'énergie seuil de déplacement. Bien que la plupart des études adoptent celle énoncée dans ce mémoire (§ 1.6.1.2), Devanathan *et al.* [92] considèrent pour leur part que la paire de Frenkel doit nécessairement associer l'atome primaire (PKA). Ceci justifie leur valeur très élevée de 113 eV proposée pour un PKA de silicium déplacé selon l'axe $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Enfin, Malerba *et al.* suggèrent l'existence d'une plage d'incertitude intrinsèque à la détermination de $E_d(Si)$ dont l'origine tient essentiellement à l'apparition de défauts métastables [93]. Ainsi, les énergies seuils de déplacement proposées correspondent, pour l'essentiel, aux valeurs basses du domaine d'incertitude considéré dans les modèles utilisés.

Dans le cas d'un matériau anisotrope tel que SiC, l'énergie seuil de déplacement dépend effectivement de l'orientation cristallographique car certaines directions sont plus favorables que d'autres au déplacement du PKA. D'autre part, il existe une valeur de E_d intrinsèque à chacun des deux sous-réseaux. Ainsi, une détermination absolue de l'énergie seuil de déplacement imposerait le calcul d'une série de valeurs sur un ensemble continu de directions de l'espace pour chacun des éléments du système. D'un point de vue théorique, une étude statistique complète serait également nécessaire pour prendre en compte la nature stochastique du processus de création des paires de

³La notion de *dpa*, représentant le nombre de déplacements par atome induits par le rayonnement incident, est la plus utilisée pour quantifier les endommagements structuraux générés par des collisions élastiques.

Frenkel.

Si l'on se propose de déterminer l'énergie seuil de déplacement dans le sous-réseau Si de 3C-SiC, il nous incombe d'adopter un protocole expérimental différent de celui consistant à approcher $E_d(Si)$ par valeur inférieure. Nous avons effectivement montré, dans le cadre de notre première manipulation de photoluminescence, que la plus basse énergie accessible par l'accélérateur Van de Graaff du LSI génère des monolacunes de silicium. L'utilisation d'un dégradeur⁴, séduisante à priori, n'est en réalité pas satisfaisante du fait de la forte dispersion angulaire des particules incidentes qu'un tel accessoire impliquerait à l'entrée de SiC.

Aussi, si l'on considère qu'un atome de silicium déplacé par un électron suffisamment énergétique induit, de façon systématique, un défaut monolacunaire, une solution alternative consiste à assimiler l'intensité intégrée du signal LTPL de V_{Si}^- , pour différentes énergies de faisceau, avec le nombre de dpa⁵ dont une expression simple est :

$$dpa = \sigma_d \phi \quad (4.2)$$

où ϕ représente la fluence de particules incidentes. Une telle proposition est, à priori, licite car il a été montré en SAP [153] qu'une irradiation électronique génère des monolacunes de silicium exclusivement dans leur état de charge une fois négatif.

Comme σ_d est directement conditionnée par l'énergie seuil de déplacement, une valeur expérimentale satisfaisante de $E_d(Si)$ devrait être acquise, lorsque après normalisation de σ_d et de l'intensité de V_{Si}^- , les points expérimentaux se distribuent convenablement autour de la courbe théorique de section efficace de déplacement atomique dans le sous-réseau silicium du 3C-SiC. Cette dernière peut être précisément déterminée au moyen des codes de calculs utilisant le modèle de Kinchin-Pease [104]. Dans le cas d'une irradiation électronique les programmes SMOTT et POLY [Annexe B] sont à privilégier puisqu'ils ont le grand avantage de prendre en compte les collisions secondaires.

Enfin, pour que l'intensité intégrée du signal de la monolacune de silicium puisse être raisonnablement confondue avec le nombre de dpa, il est nécessaire d'intégrer les pertes d'énergie des électrons incidents sur l'épaisseur de matériau sondée par notre source d'excitation laser. Nous utiliserons, pour ce faire, les calculs de dispersion fournis par la simulation PENELOPE.

4.2.3.2 Détails expérimentaux

La démarche expérimentale détaillée en introduction consiste donc, tout d'abord, en l'irradiation de plusieurs échantillons avec des électrons de différentes énergies. Les fluences à appliquer doivent être judicieusement sélectionnées pour, d'une part, se situer dans un régime d'accumulation simple des défauts ponctuels [100, 102, 103] et d'autre part, s'assurer de l'obtention d'un signal de photoluminescence de la monolacune de silicium suffisamment intense à basse énergie pour être convenablement exploitable.

Puisque la moyenne des premiers résultats expérimentaux et théoriques permet d'avoir une estimation raisonnable de $E_d(Si)$ dans le 3C-SiC, nous choisissons d'imposer un nombre de dpa équivalent à l'entrée de nos cristaux dans le but de simplifier l'interprétation et l'exploitation future de nos mesures. La valeur de l'énergie seuil choisie serait alors réajustée au besoin pour faire correspondre au mieux la distribution des points expérimentaux avec la courbe théorique de section efficace de déplacement dans le sous-réseau Si.

Nous avons mis en exergue qu'il existe des écarts non négligeables sur l'estimation de $E_d(Si)$ en fonction de la technique expérimentale employée. Aussi, Steeds *et al.* [80] ont-ils précisément déterminé, en photoluminescence, les énergies seuil de déplacement dans les polytypes 4H (21 eV) et 6H (19 eV) de SiC. Si l'on se réfère alors aux calculs de Devanathan *et al.* [92] prédisant une énergie seuil supérieure de 5 eV, en moyenne, dans les structures hexagonales par rapport à la phase cubique, nous en déduisons que 25 eV devrait convenir pour le 3C-SiC. Cette valeur de

⁴Un dégradeur consiste en une feuille de cuivre d'épaisseur bien calibrée pour réduire l'énergie des électrons incidents d'une quantité prédéterminée

⁵En parlant de dpa dans cette expérience, nous sous-entendons dpa dans le sous-réseau silicium.

$E_d(Si)$ est donc retenue pour le calcul des fluences. Ces dernières doivent être déterminées avec précision pour chaque énergie de faisceau. Nous utilisons, pour ce faire, l'Eq. (2.1) afin de tenir compte des pertes d'électrons, par absorption ou diffusion, dans l'enceinte CIRANO.

L'ensemble de nos monocristaux est irradié suivant l'axe principal [100] (Tab. 4.5). Nous déterminerons ainsi la valeur de l'énergie seuil de déplacement suivant cette direction cristallographique. A partir d'une fluence de référence choisie à 580 keV, nous déduisons toutes les autres conformément à l'Eq. (4.2). Pour s'assurer, en préambule de l'expérience, de se situer dans un régime de production linéaire de la monolacune de silicium mais également pour vérifier que son signal de photoluminescence augmente proportionnellement avec la quantité d'électrons reçue, nous administrons quelques fluences supplémentaires à 275 et 480 keV.

Intitulé	Irradiation				
	Particule	Energie (keV)	Temp. (K)	Fluence (cm ⁻²)	Flux (cm ⁻² .s ⁻¹)
<i>Ne275k300K1F</i>	e ⁻	275	300	1,9×10 ¹⁸	2,1×10 ¹⁴
<i>Ne275k300K2F</i>	e ⁻	275	300	2,85×10 ¹⁸	2×10 ¹⁴
<i>Ne275k300K3F</i>	e ⁻	275	300	3,8×10 ¹⁸	2,3×10 ¹⁴
<i>Ne275k300K4F</i>	e ⁻	275	300	7,5×10 ¹⁸	2,6×10 ¹⁴
<i>Ne375k300K</i>	e ⁻	350	300	8,4×10 ¹⁷	1,8×10 ¹⁴
<i>Ne480k300K1F</i>	e ⁻	475	300	5×10 ¹⁷	1,8×10 ¹⁴
<i>Ne480k300K2F</i>	e ⁻	475	300	1×10 ¹⁸	1,6×10 ¹⁴
<i>Ne480k300K3F</i>	e ⁻	475	300	2×10 ¹⁸	1,5×10 ¹⁴
<i>Ne580k300K</i>	e ⁻	580	300	4×10 ¹⁷	1,3×10 ¹⁴
<i>Ne680k300K</i>	e ⁻	680	300	3,5×10 ¹⁷	1×10 ¹⁴

TAB. 4.5 – Inventaire des échantillons utilisés dans le cadre de cette expérience.

Les mesures de photoluminescence imposent de respecter une démarche expérimentale très rigoureuse. Tout le succès de l'expérience repose effectivement sur la comparaison, entre échantillons deux à deux, de l'intensité intégrée du signal de la monolacune de silicium. Les manipulations doivent donc être menées le plus minutieusement possible, en particulier pour ce qui concerne les cristaux irradiés à basses énergies pour lesquelles les sections efficaces de déplacement atomiques sont fortement dépendantes de la valeur de $E_d(Si)$. Pour ce faire, nous adoptons le protocole opératoire explicité au § 3.2.2.2.

4.2.3.3 Résultats

Nous reportons dans un graphique, l'intensité intégrée du signal de la monolacune de silicium en fonction du nombre de dpa à la surface des échantillons irradiés à différentes fluences avec des électrons de 275 et 480 keV (Fig. 4.8).

La distribution très satisfaisante, pour chacune des deux énergies d'irradiation, des points expérimentaux autour d'une droite passant par l'origine signifie que le taux de production de V_{Si}^- est linéaire dans la gamme de fluences utilisée. Par ailleurs, la superposition des tracés nous apprend que l'énergie seuil de déplacement doit être vraisemblablement tout à fait proche de la valeur sélectionnée pour le calcul de σ_d , c'est-à-dire 25 eV.

Caractérisons, à présent, l'ensemble de nos cristaux NovaSiC irradiés entre 275 et 680 keV (Fig. 4.9). Une analyse rapide des résultats obtenus révèle que les signaux de photoluminescence sont globalement comparables en intensité. Une exploitation minutieuse des spectres indique néanmoins qu'il existe une énergie seuil pour chacune des raies 0-phonon, en-dessous de laquelle leur signal disparaît (Fig 4.10). En tenant compte des résultats acquis antérieurement dans les monocristaux HOYA, nous constatons que la ZPL E est détectée dès 240 keV. La raie α est observée dans les échantillons irradiés au-dessus de 275 keV tandis que le signal β , dont on rappelle qu'il consiste en la convolution de deux raies β_1 et β_2 (Tab. 4.2), apparaît pour des énergies d'électrons

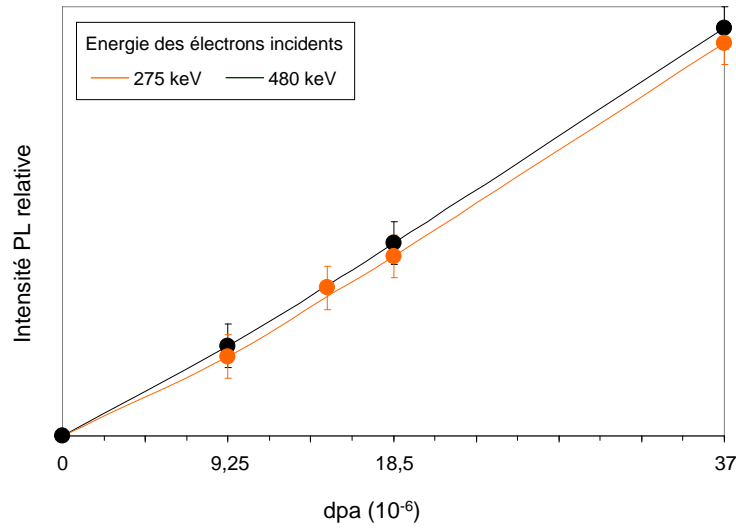


FIG. 4.8 – Intensité intégrée de la raie E déterminée dans des échantillons irradiés à valeur de dpa comparable avec des électrons de 275 et 475 keV.

comprises entre 350 et 480 keV. Un faisceau encore plus énergétique car d'énergie estimée entre 480 et 580 keV est nécessaire pour générer la ZPL α . Enfin, aucune augmentation significative de l'intensité du centre D_1 n'est constatée dans les cristaux irradiés en-dessous de 680 keV. Il est ainsi possible de donner un encadrement de l'énergie seuil de création E_C des défauts ponctuels d'irradiation observés en photoluminescence dans le 3C-SiC (Tab. 4.6).

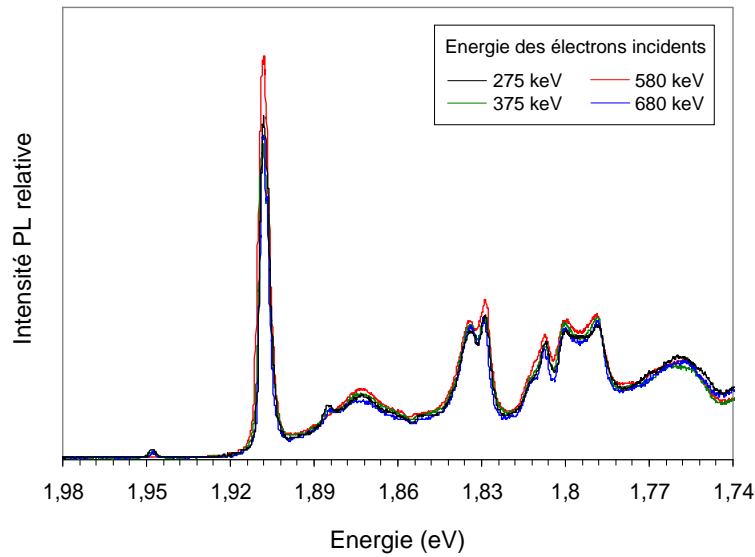


FIG. 4.9 – Spectres de LTPL, enregistrés à 10 K, des échantillons irradiés, à valeur de dpa équivalente dans le sous-réseau Si, avec des électrons d'énergie comprise entre 275 et 680 keV.

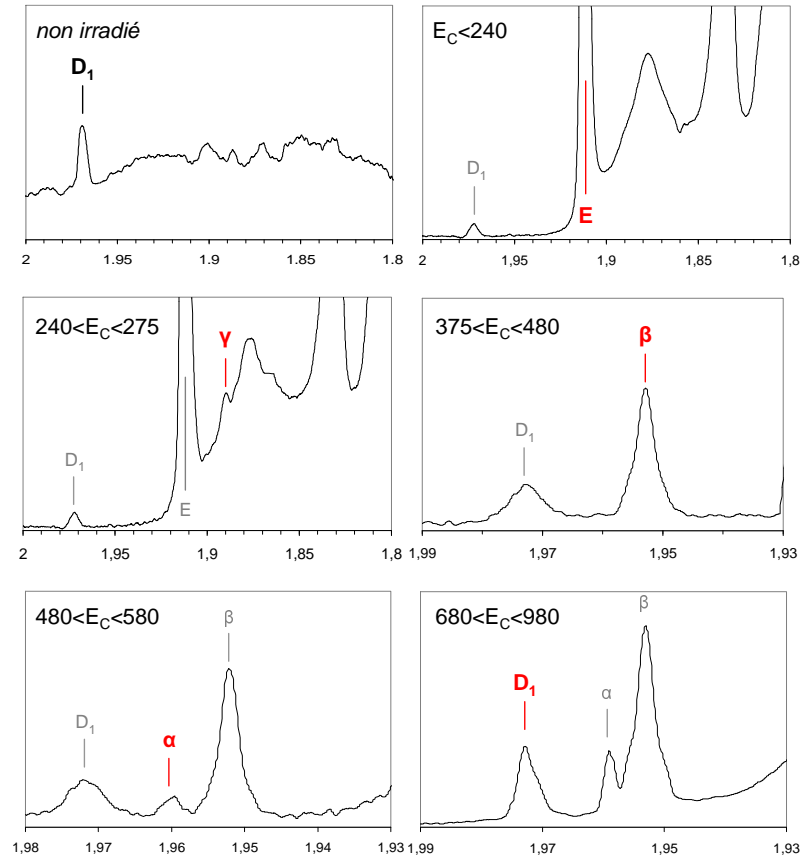


FIG. 4.10 – Estimation de l'énergie seuil de création E_C des défauts générés par une irradiation avec des électrons à 300 K et désignés par leur raie 0-phonon (en rouge). Dans chaque cas, E_C est compris dans l'intervalle d'énergie précisé.

Raie PL		Défaut associé
Désignation	Longueur d'onde (nm)	Energie seuil de création (keV)
D_1	1,971 eV	$680 < E_C < 920$
α	1,959 eV	$480 < E_C < 580$
β	1,954 eV	$375 < E_C < 480$
E	1,912 eV	$E_C < 240$
γ	1,890 eV	$240 < E_C < 275$

TAB. 4.6 – Encadrement de l'énergie seuil de création E_C des défauts ponctuels associés aux raies 0-phonon D_1 , α , β , E et γ recensées dans 3C-SiC après irradiation avec des électrons à la température ambiante.

Pour en revenir à la détermination de $E_d(\text{Si})$, nous calculons précisément, pour chacun des spectres de photoluminescence reportés en Fig. 4.9, l'intensité intégrée de la raie E après soustraction du fond de luminescence et modélisation numérique du pic sous *Peakfit*. Les valeurs obtenues sont ensuite corrigées de la dispersion en énergie de électrons incidents sur l'épaisseur de matériau sondée par notre source d'excitation laser (Fig. 4.11) et enfin divisées par la fluence administrée. Nous obtenons ainsi que le meilleur ajustement des points expérimentaux avec le tracé de la section

efficace théorique de déplacement atomique dans le sous-réseau silicium est réalisé, après normalisation à 680 keV, pour une valeur d'énergie seuil égale à (25 ± 2) eV. L'erreur expérimentale sur la mesure, intrinsèque à notre système optique, nous impose effectivement de considérer un tel domaine d'incertitude.

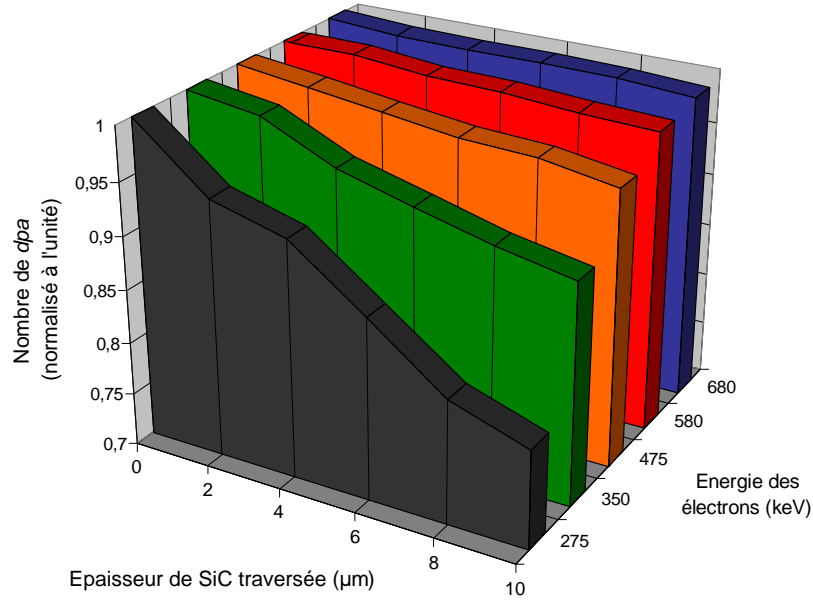


FIG. 4.11 – Nombre de dpa (normalisé à l'unité à l'entrée de SiC) en fonction de l'épaisseur de matériau traversée pour les différentes énergies du faisceau d'électrons.

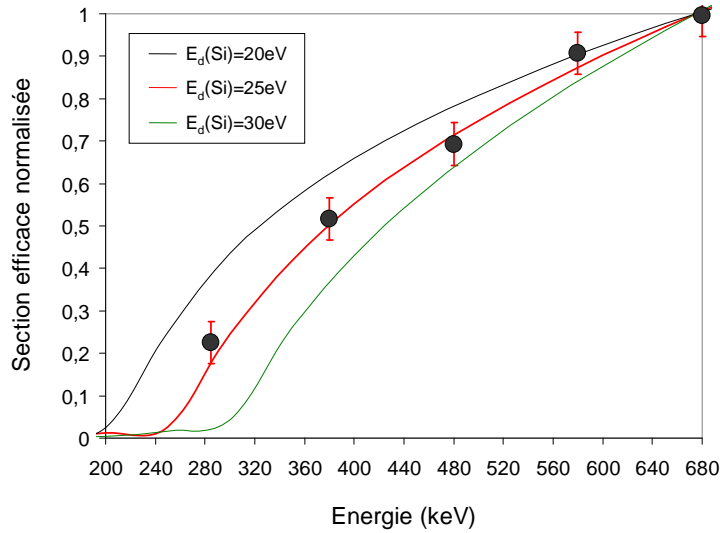


FIG. 4.12 – Sections efficaces de déplacement atomiques dans le sous-réseau silicium de SiC normalisées à l'unité en fonction de l'énergie des e^- incidents. L'intensité intégrée de la ZPL E pour différentes énergies est reportée dans ce graphique.

4.2.3.4 Discussion

Afin d'estimer l'énergie seuil de déplacement dans le sous-réseau silicium du 3C-SiC, le long de l'axe principal [100], nous avons réalisé plusieurs irradiations dans une large gamme d'énergie comprise entre 275 et 680 keV pour que la distribution des points expérimentaux autour de la courbe de section efficace de déplacement théorique soit suffisamment significative.

La borne inférieure de cet intervalle a été choisie au regard des résultats acquis en DLTS par Storasta *et al.* [100] montrant qu'au-dessus de 300 keV environ, l'anisotropie de E_d devient négligeable. Par conséquent, les taux de génération associés à chaque défaut ponctuel suivant différentes directions d'irradiation convergent rapidement vers une valeur unique. Nous justifions ainsi, le fait que notre résultat expérimental ne tienne pas compte de la dispersion angulaire des électrons. La simulation PENELOPE nous enseigne que, d'une part, la dispersion angulaire augmente et, d'autre part, la fraction transmise diminue lorsque l'énergie des électrons décroît. Une donnée caractérisant la diffusion des particules incidentes est la valeur de l'ouverture angulaire incluant 50 % des électrons. A la surface du matériau, elle est de 40 ° pour un faisceau de 275 keV, de 28 ° pour un faisceau de 475 keV et de 25 ° pour un faisceau de 680 keV. Après 10 μm de SiC parcouru, elle devient 43 ° pour un faisceau de 275 keV, 32 ° pour un faisceau de 475 keV et 26 ° pour un faisceau de 680 keV. Les fractions d'électrons dirigés dans les directions particulières $0 \pm 2^\circ$ et $45 \pm 2^\circ$, à l'entrée des cristaux et après avoir traversé 10 μm , sont reportées dans le Tab. 4.7. Nous constatons ainsi que la dispersion angulaire est essentiellement déterminée par l'énergie initiale des électrons incidents puisqu'elle varie peu dans l'épaisseur de matériau sondée par la source d'excitation laser.

Energie du faisceau	Fraction à $0 \pm 2^\circ$		Fraction à $45 \pm 2^\circ$	
	à l'entrée	après 10 μm	à l'entrée	après 10 μm
275 keV	7,6 %	6,8 %	5,7 %	6,1 %
475 keV	9,8 %	8,5 %	4,1 %	4,5 %
680 keV	11,1 %	10,3 %	2,9 %	3,3 %

TAB. 4.7 – Fraction des électrons à la surface et à 10 μm de profondeur transmis dans les directions particulières $0 \pm 2^\circ$ et $45 \pm 2^\circ$ pour les faisceaux d'énergies initiales valant 275, 475 et 680 keV.

Aussi, enquis de ces informations, il serait judicieux de tenir compte de l'anisotropie de l'énergie seuil de déplacement afin de pouvoir affiner notre résultat expérimental. Cependant, des disparités trop importantes sont constatées entre les différentes études théoriques pour qu'il soit raisonnable d'en déduire une quelconque tendance générale sur la dépendance angulaire de $E_d(\text{Si})$. En effet, tandis que les modèles DM employant le potentiel de Tersoff, dans sa forme originale ou avec une partie répulsive de type ZBL [88, 89, 92–94, 96, 99], considèrent qu'il est plus aisé de déplacer un atome de Si suivant l'axe [100] que selon [111], les modèles utilisant la DM *ab initio* prédisent, au contraire, que le déplacement du PKA est davantage favorisé dans la direction [100] que selon [111]. Les résultats expérimentaux obtenus par Honsvet *et al.* [78] dans le 3C-SiC s'accordent, pour leur part, avec les résultats théoriques obtenus au moyen du potentiel de Tersoff.

Nous avons limité l'énergie du faisceau d'électrons à 680 keV pour nous assurer que les monolacunes de silicium ne résultent pas de plusieurs déplacements atomiques ou ne s'agglomèrent pas en défauts plus gros tels que les bilacunes $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$ détectées par des mesures de SAP en concentration non négligeable après une irradiation à 1 MeV [153].

La détermination de $E_d(\text{Si})$ repose encore sur quelques approximations majeures dont on ne peut malheureusement quantifier l'incidence sur notre résultat. Ainsi, la recombinaison des paires de Frenkel proches pour des faisceaux électroniques faiblement énergétiques ainsi que la production de défauts complexes à plus hautes énergies n'ont pas été considérées. Par ailleurs, nous n'avons pas tenu compte de l'absorption de nos échantillons dont on sait qu'elle est, en première approximation, proportionnelle à la concentration de défauts. Enfin, bien que les programmes SMOTT et POLY comptabilisent les collisions secondaires dans l'estimation de la section efficace de déplacement

atomique, ils n'envisagent pas le cas des collisions indirectes (e^- -C-Si). Il serait alors possible que deux couples de valeurs ($E_d(C)$; $E_d(Si)$) sensiblement différents permettent un ajustement tout aussi satisfaisant des points expérimentaux.

4.2.3.5 Conclusion

Nous avons proposé un protocole expérimental original pour estimer l'énergie seuil de déplacement dans le sous-réseau silicium du 3C-SiC. Notre valeur de 25 eV, déterminée le long de la direction cristallographique [100], est concordante avec les premiers résultats expérimentaux acquis par cathodoluminescence [86] ou au moyen d'un MET [78]. Elle est, de plus, cohérente avec certains calculs théoriques utilisant le potentiel de Tersoff [88, 92, 94] mais se révèle sensiblement inférieure à une estimation récente déduite d'une étude entreprise par dynamique moléculaire *ab initio* [97].

Notre résultat repose néanmoins sur plusieurs approximations majeures. Nous n'avons effectivement pas tenu compte de la distribution angulaire des électrons avec la profondeur de matériau traversé, de la recombinaison éventuelle des paires de Frenkel proches à basse énergie ou encore de la production de défauts complexes tels que des bilacunes dans le domaine des hautes énergies. Il est donc nécessaire de valider notre résultat en résonance paramagnétique électronique en comparant la concentration expérimentale en monolacunes de silicium déduite de la mesure d'un monocristal avec son estimation théorique prédite par les codes de calculs pour une énergie seuil de déplacement de 25 eV.

Nous avons, par ailleurs, donné un encadrement de l'énergie minimale nécessaire à l'apparition des raies 0-phonon induites par irradiation dans le 3C-SiC. L'accroissement linéaire de leur signal avec la fluence, pour une énergie d'électrons donnée, démontre qu'elles sont vraisemblablement imputables à des défauts ponctuels primaires, c'est-à-dire ne résultant pas de l'association ou de la transformation d'autres défauts pendant la phase d'endommagement.

4.3 Défauts d'irradiation détectés par RPE

4.3.1 Influence du type de particules incidentes sur la nature des défauts observés

4.3.1.1 Introduction

Les travaux publiés en RPE dans le polytype cubique du carbure de silicium sont clairsemés et les recherches se focalisent davantage sur les structures hexagonales, plus répandues sur le marché. Pour l'heure, un seul signal, labellisé T_1 (Fig. 4.13), a été observé dans le 3C-SiC de type n irradié avec des électrons de 1 MeV et des protons de 2 MeV (Tab. 1.10). Itoh *et al.* ont démontré, par des mesures comparées de LTPL [118] et de RPE [119, 146] que la ZPL E et le centre T_1 sont deux signatures d'un même défaut attribué à la monolacune de silicium dans son état de charge une fois négatif.

L'utilisation conjointe de ces deux techniques spectroscopiques constitue donc une excellente opportunité pour vérifier la validité de notre estimation de l'énergie seuil de déplacement dans le sous-réseau Si de 3C-SiC. La résonance paramagnétique électronique autorise, en effet, une détermination aisée de la densité absolue de spins d'une espèce donnée. Si l'on considère qu'un atome déplacé induit obligatoirement un défaut monolacunaire, il est possible d'évaluer la concentration théorique C de ce dernier au moyen de l'expression suivante :

$$C = \phi C_A \int_0^L \int_0^{E_{\max}} p(E, x) \sigma(E) dE dx \quad (4.3)$$

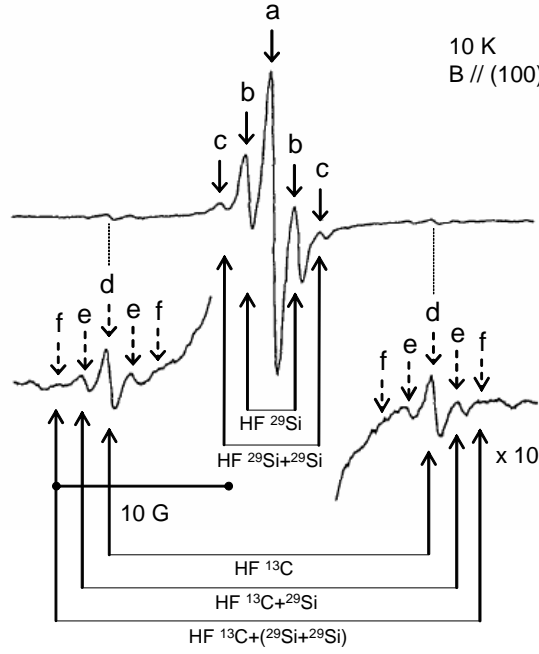


FIG. 4.13 – Spectre RPE, enregistré à 10 K, après irradiation avec des électrons de 1 MeV d'un monocristal de 3C-SiC de type n [119, 146]. Les quinze raies constituant le spectre de T_1 sont indiquées par les flèches a, b, c, d, e et f. Les interactions hyperfines avec ^{13}C et ^{29}Si sont également représentées.

dans laquelle A désigne un atome de Si ou de C, C_A est la concentration en atome A (cm^{-3}), ϕ la fluence (cm^{-2}), $p(E, x)$ la distribution des particules incidentes en énergie et en profondeur et, enfin, $\sigma(E)$ la section efficace de déplacement en barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) directement calculée à partir de l'énergie seuil de déplacement de l'atome considéré.

Dans le cas d'une irradiation avec des électrons, $\sigma(E)$ peut être déterminée par les codes SMOTT et POLY. La distribution en énergie des particules incidentes $p(E, x)$ avec la profondeur de matériau traversé est, quant à elle, calculée par la simulation PENELOPE. Afin de simplifier les calculs, l'échantillon est discrétisé en tranches d'épaisseur l . L'expression (4.3) peut alors s'écrire :

$$C = \phi C_A l \sum_{i=0}^n \int_0^{E_{\max}} p(E, il) \sigma(E) dE \quad (4.4)$$

Le logiciel SRIM permet, quant à lui, d'obtenir aisément la concentration en monolacunes de silicium lors d'une irradiation avec des protons ou des ions lourds. Il est toutefois nécessaire de souligner l'une de ses principales limitations qui réside en la non prise en compte des processus de recombinaison ou de migration des défauts d'irradiation susceptibles de se produire pendant la phase d'endommagement.

On se propose donc de comparer la concentration expérimentale en monolacunes de silicium avec celle prédite par les codes de calcul pour une valeur de $E_d(\text{Si}) = 25 \text{ eV}$ afin de vérifier la pertinence de la valeur d'énergie seuil déduite de nos mesures de photoluminescence. Il s'agit également d'étudier l'influence du type de particules incidentes sur la nature des défauts observés en RPE en analysant des monocristaux irradiés avec des électrons de différentes énergies, des protons de 12 MeV et des ions carbone C^+ de 132 MeV. Les mesures de SAP [153] réalisées dans nos échantillons tendent, par ailleurs, à montrer que la monolacune de silicium est essentiellement générée dans son état de charge une fois négatif de sorte qu'il soit légitime de confondre $[\text{V}_{\text{Si}}^-]$ avec la concentration totale en ce défaut monolacunaire dans le but de vérifier notre estimation

de l'énergie seuil de déplacement dans le sous-réseau Si de 3C-SiC. Cet état de charge de V_{Si} est jusqu'ici le seul qui ait été observé par RPE dans le 3C-SiC, type n ou p , quelle que soit la particule utilisée pour l'irradiation [145].

4.3.1.2 Détails expérimentaux

Le Tab. 4.8 dresse la liste des monocristaux utilisés dans le cadre de cette expérience en précisant, pour chacun, les principales conditions d'irradiation ainsi que la concentration théorique en monolacunes de silicium calculée pour une énergie seuil de déplacement dans le sous-réseau Si de 25 eV.

Intitulé Echantillon	Particule	Irradiation			Flux ($cm^{-2}.s^{-1}$)	$[V_{Si}^-]$ théorique (cm^{-3})
		Energie (MeV)	Temp. (K)	Fluence (cm^{-2})		
<i>H1E240k20K</i>	e^-	0,24	20*	3×10^{19}	$1,4 \times 10^{14}$	$3,5 \times 10^{14}$
<i>H1E920k20K</i>	e^-	0,92	20*	5×10^{18}	$1,5 \times 10^{14}$	$5,6 \times 10^{17}$
<i>H1H12M300K1F</i>	H^+	12	300	$3,66 \times 10^{14}$	5×10^{11}	$1,1 \times 10^{17}$
<i>H1H12M300K2F</i>	H^+	12	300	$4,41 \times 10^{16}$	$2,5 \times 10^{12}$	$9,9 \times 10^{18}$
<i>H2C132M300K</i>	C^+	132	300	$2,50 \times 10^{14}$	2×10^9	$3,5 \times 10^{18}$

* Echantillon recuit à 300 K après irradiation

TAB. 4.8 – Monocristaux HOYA utilisés pour une caractérisation en RPE. Les concentrations théoriques en monolacunes de silicium sont calculées au moyen des logiciels PENELOPE lors d'une irradiation avec des électrons et SRIM dans le cas d'une irradiation avec des protons ou des ions carbone.

La simulation PENELOPE nous enseigne que la profondeur maximale pour laquelle des atomes de silicium sont délogés de leur site cristallin est de l'ordre de $80 \mu m$ pour des électrons incidents de 240 keV tandis que des déplacements dans le sous-réseau Si sont prévus sur toute l'épaisseur du cristal *H1e920k20K* (Fig. 4.14).

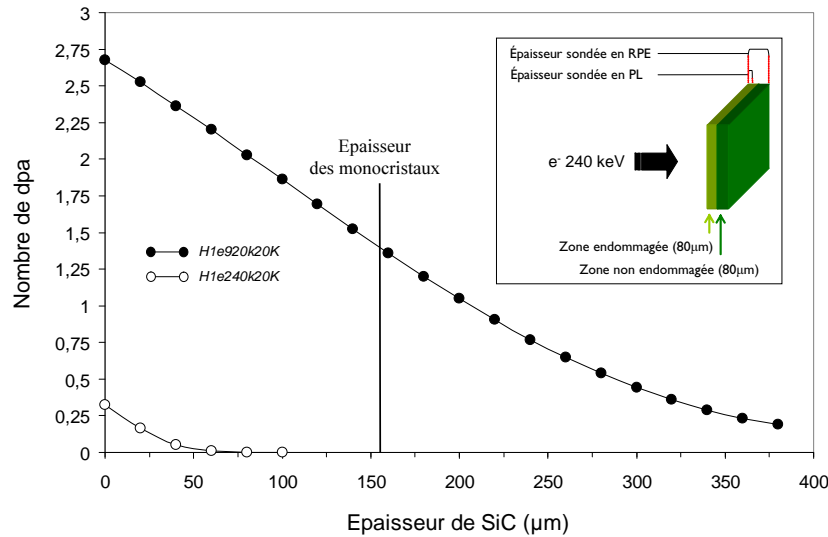


FIG. 4.14 – Nombres de déplacements par atome dans le sous-réseau silicium, calculés pour une énergie seuil de 25 eV, en fonction de la profondeur traversée dans les échantillons *H1e240k20K* et *H1e920k20K*.

Pour ce qui concerne les échantillons irradiés aux ions, il est nécessaire de distinguer la région des traces latentes de celle des cascades au sein desquelles la population et la distribution des défauts peuvent être grandement différentes. Les profils de concentration des monolacunes de silicium, données par le logiciel SRIM, en fonction de la profondeur traversée pour des protons de 12 MeV et pour des ions carbone C^+ de 132 MeV sont ainsi tracés en Fig. 4.15. Nous observons que le parcours de ces deux types de particules est toujours supérieur à l'épaisseur des monocristaux. Les défauts lacunaires sont donc exclusivement générés dans la région des traces. La concentration en monolacunes de silicium induites par les protons augmente de $9 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ à $1,05 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ (Fig. 4.15_a). Nous utiliserons la valeur moyenne de $9,5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ pour la comparaison en RPE. Dans le cas des ions carbone, nous l'estimons à $9,5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (Fig. 4.15_b).

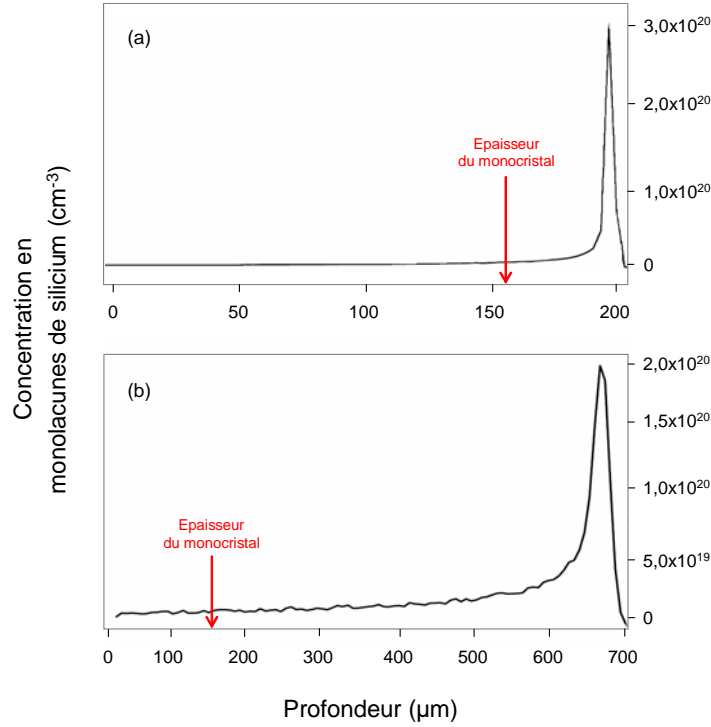


FIG. 4.15 – Profils de concentration des monolacunes de silicium en fonction de la profondeur dans 3C-SiC obtenus par simulation TRIM (a) pour des ions carbone C^+ de 132 MeV et (b) pour des protons H^+ de 12 MeV à la fluence de $4,4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$.

Les spectres de RPE sont enregistrés au moyen du spectromètre BRUKER ESP 300e installé au LSI entre 4 et 300 K et les concentrations expérimentales en spins des espèces détectées sont déterminées, au moyen de l'Eq. (2.21), par comparaison avec celle mesurée en fin d'expérience dans un échantillon étalon de CuSO_4 .

4.3.1.3 Résultats

L'effet d'une irradiation avec des électrons de 920 keV est illustré en Fig. 4.16. Le spectre du monocristal *H1e920k20K*, enregistré à 300 K, se compose d'une raie centrale et de deux doublets hyperfins (hf). Ce signal, observé dès 4 K, c'est-à-dire à la plus basse température accessible par notre appareillage, est isotrope et son facteur gyromagnétique g vaut précisément 2,0029. La raie centrale, large de 0,9 G et les deux doublets hf sont correctement simulés par l'interaction d'un électron paramagnétique avec un isotope ^{29}Si et deux ^{29}Si dans des sites correspondant à douze voisins équivalents. Les constantes d'interaction hyperfines sont respectivement de 2,9 et 5,8 G. Il est également possible de discerner l'interaction hf avec les atomes environnants de ^{13}C . En

toute rigueur, ce signal est celui de la monolacune de silicium V_{Si}^- de spin $3/2$ dont nous estimons la concentration à $(1,72 \pm 0,2) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. L'enregistrement d'un spectre RPE en-dessous de 60 K nous permet de constater la disparition du signal de l'azote donneur avec l'irradiation. Cet échantillon est donc compensé électriquement.

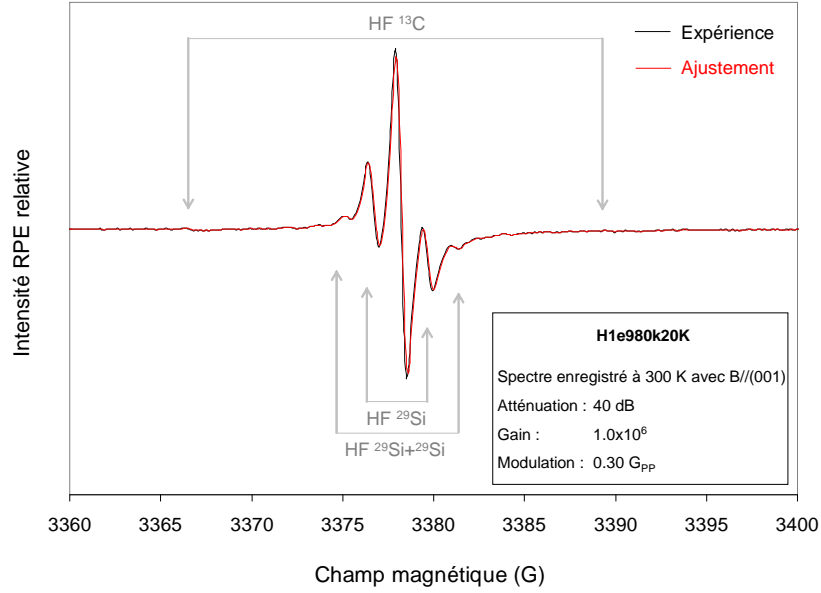


FIG. 4.16 – Signal de RPE de l'échantillon *H1e920k20K* constitué du signal T_1 .

L'analyse de l'échantillon *H1e240k20K*, entreprise à 300 K, met en évidence un signal très ténu tout à fait comparable avec celui observé dans le cristal brut de croissance *H1as-grown* (Fig. 4.17). La remarquable superposition des spectres obtenues après normalisation par rapport à la masse des deux monocristaux montre qu'il est insensible à une irradiation avec des électrons de basse énergie. Une étude comparée de RPE et de SAP, entreprise antérieurement [153], a révélé que ce signal est possiblement imputable à la bande de défauts lacunaires détectée près de l'interface de croissance. Il est superposé, en-dessous de 60 K, avec le spectre de l'azote neutre dont nous évaluons la concentration à $(4,83 \pm 0,5) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, c'est-à-dire voisine de celle calculée avant l'irradiation. Une proportion non négligeable de cette impureté provient néanmoins du volume *vierge* du matériau puisque nous rappelons que le parcours des électrons incidents de 240 keV est d'environ 80 μm dans le 3C-SiC (Fig. 4.14).

Le signal T_1 est l'unique centre de RPE détecté dans les monocristaux irradiés avec des protons et des ions carbone (Fig. 4.18). Les concentrations en monolacunes de silicium sont, respectivement, évaluées à $6,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $5,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $2,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dans *H1H12M300K1F*, *H1H12M300K2F* et *H1C132M300K*. Pour terminer, signalons que ces échantillons sont compensés puisque le spectre de l'azote neutre n'est plus détecté dans aucun des trois.

4.3.1.4 Discussion

Les effets d'irradiation dans le 3C-SiC de type *n* ont été analysés en RPE dans une large gamme de températures comprise entre 4 et 300 K. Ils consistent, pour l'essentiel de nos monocristaux, en la disparition du spectre de l'azote donneur et en l'émergence du centre T_1 . La monolacune de silicium dans son état de charge une fois négatif constitue, effectivement, l'unique défaut paramagnétique détecté après une irradiation avec des protons, des ions carbone et des électrons de 920 keV. Aussi, l'absence de son signal dans le spectre du monocristal *H1e240k20K* semble contradictoire avec nos mesures de photoluminescence (Fig 4.3). Pour une énergie seuil de 25 eV, une application numérique de l'Eq. (E.3) confirme qu'un faisceau d'électrons de 240 keV est susceptible de déplacer

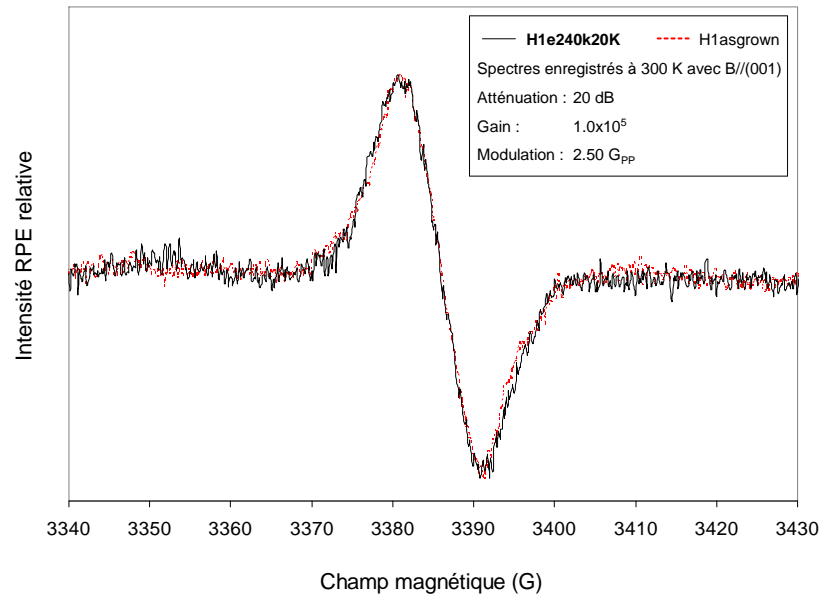


FIG. 4.17 – Signal de RPE de l'échantillon *H1e240k20K* (trait noir) superposé avec celui de l'échantillon brut de croissance de référence (pointillés rouges).

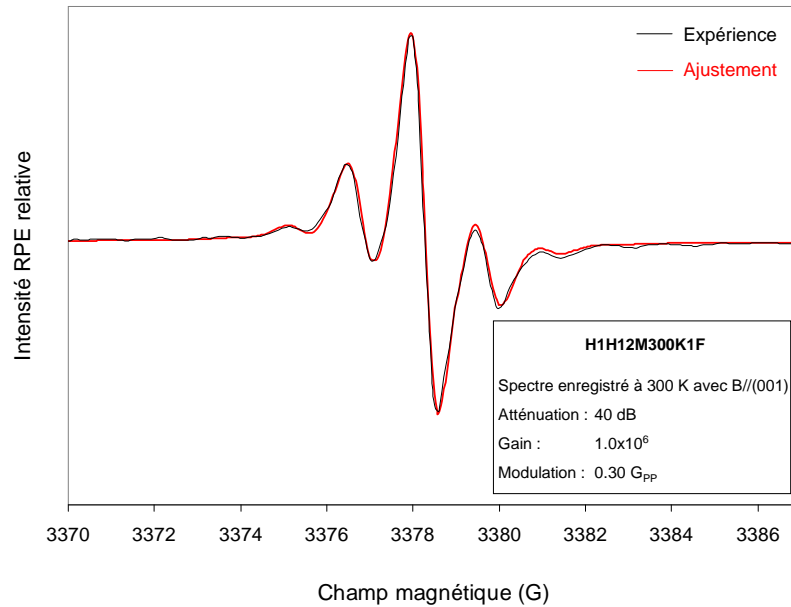


FIG. 4.18 – Signal de RPE de l'échantillon *H1H12M300K2F* constitué du centre T_1 .

des atomes de silicium. Néanmoins, les calculs réalisés par PENELOPE ont montré que le nombre de dpa dans le sous-réseau Si est 40 fois plus important dans *H1e920k20K* que dans *H1e240k20K* (Fig. 4.14). Si l'on considère, par ailleurs, que $E_d(Si)$ est minimale suivant la direction d'irradiation [100] de nos monocristaux, ce rapport est vraisemblablement sous-estimé puisqu'il ne tient pas compte de l'anisotropie de SiC. Rappelons, en effet, que la dispersion angulaire des électrons dans SiC est plus importante pour un faisceau de faible énergie. Ainsi, la concentration en monolacunes de silicium dans l'échantillon irradié à basse énergie serait insuffisante pour être détectée en RPE.

Rappelons, en effet, que cette technique spectroscopique est moins sensible, de plusieurs ordres de grandeur, que la photoluminescence.

Afin de vérifier la pertinence de notre estimation de l'énergie seuil de déplacement dans le sous-réseau Si du 3C-SiC, le long de l'axe cristallographique [100], nous rappelons dans le Tab. 4.9, la concentration expérimentale (C_{exp}) en monolacunes de silicium mesurée dans chacun de nos monocristaux ainsi que la concentration théorique (C_{th}) en atomes de silicium déplacés calculée pour une valeur de $E_d(Si)$ égale à 25 eV.

	H1e920k20K	H1H12M300K1F	H1H12M300K2F	H1C132M300K
C_{exp}	$1,72 \times 10^{17}$	$6,6 \times 10^{15}$	$5,5 \times 10^{17}$	$2,2 \times 10^{17}$
C_{th}^*	$5,6 \times 10^{17}$	$1,1 \times 10^{17}$	$9,9 \times 10^{18}$	$3,5 \times 10^{18}$
C_{th}/C_{exp}	4	16	18	16
Taux d'injection V_{Si}^- (cm^{-1})	$2,8 \times 10^{-2}$	12	18	880

* Calculs SMOTT, POLY puis PENELOPE (e^-) ou SRIM (H^+, C^+).

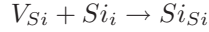
TAB. 4.9 – Concentrations *théoriques* (C_{th}) et expérimentales C_{exp} en monolacunes de silicium dans les monocristaux de 3C-SiC irradiés avec des e^- de 920 keV, des protons de 12 MeV et des ions carbone de 132 MeV. Nous précisons également le taux d'injection de V_{Si}^- en supposant que son régime de production est linéaire.

Dans le cas d'une irradiation électronique, nous constatons que C_{th} est sensiblement supérieure à C_{exp} puisque le rapport entre ces concentrations est précisément de 4. Ce résultat tendrait donc à devoir réévaluer l'énergie seuil, à 29 eV précisément, pour obtenir l'égalité entre les concentrations expérimentale et théorique en monolacunes de silicium. Toutefois, le calcul effectué par SMOTT et POLY ne tient pas compte de la production de défauts plus gros pendant l'irradiation tels que les bilacunes qui sont effectivement détectées en SAP avec des positons rapides dans le monocristal *H1e920k20K* [153]. Il est donc vraisemblable que 29 eV soit une proposition majorée de la valeur réelle de l'énergie seuil de sorte que 25 eV constitue un résultat tout à fait satisfaisant. En considérant, par ailleurs, que la production de V_{Si}^- varie linéairement avec la fluence d'électrons, nous estimons le taux d'injection de ce défaut à $2,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

Pour ce qui concerne les échantillons irradiés avec des protons de 12 MeV, le rapport des concentrations expérimentales en monolacunes de silicium est de 80, tandis que le ratio des fluences est de 100. Ceci démontre que le taux de génération de ce défaut est quasiment constant en fonction de la fluence. Nous l'évaluons effectivement entre 12 et 18 cm^{-1} . Il atteint même 880 cm^{-1} dans le cas d'une irradiation avec des ions carbone de 132 MeV. Les valeurs de C_{exp} mesurées dans les monocristaux *H1H12M300K1F* et *H1H12M300K2F* sont surprenantes puisqu'elles valent 5% environ des estimations théoriques. L'analyse des cascades de collisions illustrées par la simulation SRIM nous enseigne que, dans toute l'épaisseur des échantillons, 20% des défauts monolacunaires sont générés par des collisions au cours desquelles le proton incident déplace un seul atome du sous-réseau silicium tandis que, dans 80% des cas, plus d'un atome est déplacé. Aussi, en considérant le cas limite où toutes les lacunes produites par des cascades de deux atomes ou plus se trouvent dans d'autres configurations que celle de la monolacune isolée, nous n'observerions toujours que 20% des concentrations en V_{Si}^- prévues par SRIM. Gardons néanmoins à l'esprit que ce code de calcul surestime largement le nombre de défauts résiduels en fin de parcours.

Une fraction importante des monolacunes de silicium est donc vraisemblablement impliquée dans des processus réactionnels entraînant l'annihilation d'une portion conséquente de leur population. Nous pouvons exclure d'emblée les mécanismes d'association des monolacunes entre elles ou avec des impuretés (N, H, ...) introduites pendant la croissance CVD des matériaux car V_{Si} n'est pas mobile à 300 K [116]. Parmi l'ensemble des défauts intrinsèques à SiC, Bockstedte *et al.* [116] prédisent que certaines configurations d'interstitiels puissent migrer à très basse température. Lucas [238] précise, pour sa part, que certaines configurations d'interstitiels en site carbone et silicium sont mobiles à l'ambiante (Tab. 1.9). Ainsi, les processus privilégiés pour expliquer la

faible concentration expérimentale en monolacunes dans les cristaux irradiés avec des protons et des ions carbone sont ceux d'une interaction avec des interstitiels mobiles [177] conduisant, soit à la recombinaison d'une paire de Frenkel :



soit à la formation d'antisite :



De telles réactions sont susceptibles de se produire dans le cas d'une irradiation électronique mais à une échelle moindre cependant du fait de la séparation spatiale plus importante des défauts ponctuels. Aberg *et al.* ont effectivement montré que les antisites de carbone sont générés avec des électrons de 3 MeV [239].

4.3.1.5 Conclusion

Quel que soit le type de particules incidentes (e^- , H^+ , C^+), le seul défaut d'irradiation détecté en résonance paramagnétique électronique dans le polytype cubique du carbure de silicium, dopé n à l'azote, est la monolacune de silicium dans son état de charge une fois négatif. Afin de vérifier la pertinence de notre estimation de l'énergie seuil de déplacement dans le sous-réseau Si, le long de la direction cristallographique [100], nous avons comparé la concentration expérimentale en monolacunes de silicium avec le nombre théorique d'atomes de silicium déplacés calculé par les codes de simulation pour une valeur de $E_d(Si)$ égale à 25 eV. Si ces deux quantités sont similaires dans le cas d'une irradiation électronique, elles sont très différentes lorsque l'endommagement est induit par des protons et, plus encore, par des ions carbone. Bien que le logiciel SRIM surestime très largement le nombre de défauts résiduels, la très faible quantité de monolacunes de silicium constatée dans les monocristaux irradiés avec des ions fut imputée à des processus de recombinaison activés à 300 K pendant la phase d'irradiation. La théorie prévoit effectivement que la mobilité de certaines configurations d'interstitiels soit responsable du premier stade de recuit majeur du carbure de silicium en-dessous de la température ambiante.

4.3.2 Etude du signal de RPE en fonction de la fluence d'électrons

4.3.2.1 Introduction

Les premières caractérisations effectuées par RPE dans nos monocristaux ont été peu fructueuses. En effet, quel que soit le type de particules incidentes (e^- , H^+ , C^+), le seul défaut d'irradiation mis en évidence est la monolacune de silicium chargée une fois négativement.

Pour tenter d'appréhender la cause du déficit en centres paramagnétiques dans le 3C-SiC de type n , discutons succinctement des résultats expérimentaux acquis en DLTS et en résonance paramagnétique électronique dans ce matériau. La littérature rapporte l'existence de trois signaux RPE supplémentaires, désignés par les symboles $T5$, $T6$ et $T7$, dans des monocristaux dopés avec une impureté acceptrice. Ils ont été originellement attribués, pour le premier, à la monolacune de carbone positive [128] et pour les deux autres, à des paires lacune-interstitiel [133] (Tab. 4.10). Nonobstant, l'hypothèse de V_C^+ a dernièrement été remise en cause par quelques travaux théoriques mettant en exergue l'incompatibilité d'une symétrie D_2 avec ce défaut monolacunaire [113, 240, 241]. Aussi le di-interstitiel $(C_{sp[100]})_2^+$ est actuellement l'hypothèse privilégiée [122, 123, 139, 241].

L'observation de ces défauts ponctuels dans les matériaux de type p , uniquement, suppose qu'ils soient localisés dans la moitié inférieure de la bande interdite. Si l'on considère par ailleurs que la raie 0-phonon associée à V_{Si}^- résulte d'une transition radiative depuis le minimum de la bande de conduction jusqu'à l'état fondamental de ce défaut, nous estimons à $E_V + 0,48$ eV la position du niveau d'ionisation ($-/0$) de la monolacune de silicium (Fig. 4.19_a).

Les résultats anciens recueillis en spectroscopie transitoire des niveaux profonds par Nagesh *et al.* [175] ont révélé que 90 % des défauts générés lors d'une irradiation neutronique se situent dans le premiers tiers inférieur du gap. Un travail ultérieur plus spécifique, entrepris par ces mêmes

Centre RPE	T1	T5	T6	T7
Type de dopage	n, p	p	p	p
Type d'irradiation	e^- , H^+	e^- , H^+	e^-	e^-
Taux d'injection (cm^{-1})	$1,7 \times 10^{-2}$ (<i>type n</i>)	$3,3 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$
T_{obs} (K) ^a	4→300	≤100	4→300	≤150
Structure	V_{Si}^- (<i>symétrie</i> T_d)	$(C_{sp[100]})_2$ (<i>symétrie</i> D_2)	$V-I$ ($r^b=6,1$)	$V-I$ ($r=3,8$)

^a Température d'observation.

^b Séparation de la paire de Frenkel.

TAB. 4.10 – Inventaire détaillé des principaux centres RPE détectés dans le 3C-SiC [119,128,133].

auteurs, a permis d'identifier trois centres accepteurs majeurs $H1$, $H2$, $H3$ localisés entre 0,18 et 0,51 eV au-dessus du maximum de la bande de valence (Fig. 4.19_b) ainsi qu'un piège à électron noté $E2$, vraisemblablement imputable à un défaut complexe. Nous faisons correspondre, en Fig. 4.19_c, les niveaux d'ionisation de quelques défauts ponctuels calculés par DM *ab initio* [116,120] et en DFT-LDA [109,242] avec ceux des signaux DLTS auxquels ils pourraient éventuellement être associés.

Ainsi, la grande majorité des défauts générés pendant l'irradiation se situent dans la moitié inférieure de la bande interdite. Une fraction d'entre-eux sont paramagnétiques lorsque le niveau de Fermi (E_F) est suffisamment proche du maximum de la bande de valence. Nous décidons néanmoins de procéder à une expérience consistant en l'accumulation de faibles pas de fluences jusqu'à la compensation électrique d'un de nos monocristaux afin de contrôler la migration de E_F vers le milieu de la bande interdite. Ainsi, la majorité des défauts ponctuels induits par irradiation dans le polytype cubique du carbure de silicium sont vraisemblablement paramagnétiques lorsque le niveau de Fermi se situe dans la moitié inférieure de la bande interdite. Nous proposons néanmoins, au cours de cette expérience, d'accumuler de faibles pas de fluences jusqu'à la compensation d'un monocristal dans le but de contrôler la migration de E_F vers le milieu du gap. Nous tâcherons également de déterminer le taux de production de la monolacune de silicium négative lors d'une irradiation à la température ambiante avec des électrons de 1 MeV.

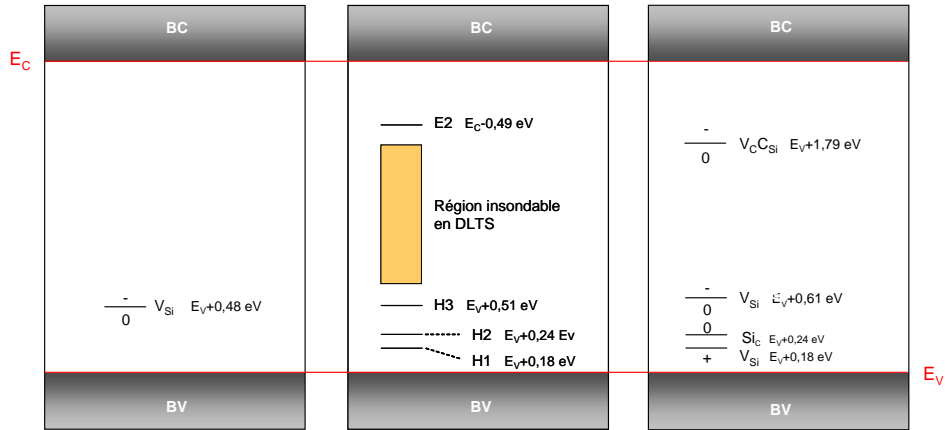


FIG. 4.19 – Représentation schématique des niveaux électroniques de quelques défauts ponctuels dans 3C-SiC a) estimé d'après les mesures de photoluminescence, b) déterminés en DLTS par Nagesh *et al.* [176] et c) prédits par le calcul par Bockstedte *et al.* [155] et Torpo *et al.* [109]. Les niveaux sont donnés à partir du maximum de la bande de valence (E_V) ou du minimum de la bande de conduction (E_C).

4.3.2.2 Détails expérimentaux

Des fluences d'électrons de 980 keV sont administrées dans un monocristal HOYA nommé *H1e980k300K2F*, le long de la direction cristallographique [100]. Le flux de particules incidentes est fixé à $1,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour éviter l'échauffement du matériau placé sur le porte-échantillon refroidi à l'eau glacée de l'enceinte CIRANO.

Entre chaque séquence d'irradiation, l'échantillon est analysé en RPE entre 4 et 300 K au moyen du spectromètre Bruker ESP 300e en bande X du LSI. Afin de permettre une meilleure comparaison entre les spectres, nous maintenons fixés les paramètres d'acquisition tout au long de l'expérience tels que l'atténuation, la modulation, le gain ainsi que l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique statique. Enfin, les concentrations expérimentales en azote donneur sont déterminées après modélisation numérique des spectres RPE puis soustraction du signal de la monolacune de silicium.

4.3.2.3 Résultats et discussion

Les densités de spins de T_1 et de N^0 , enregistrées à 300 K pour le premier signal et à 30 K pour le second, en fonction de la fluence sont tracées en Fig. 4.20.

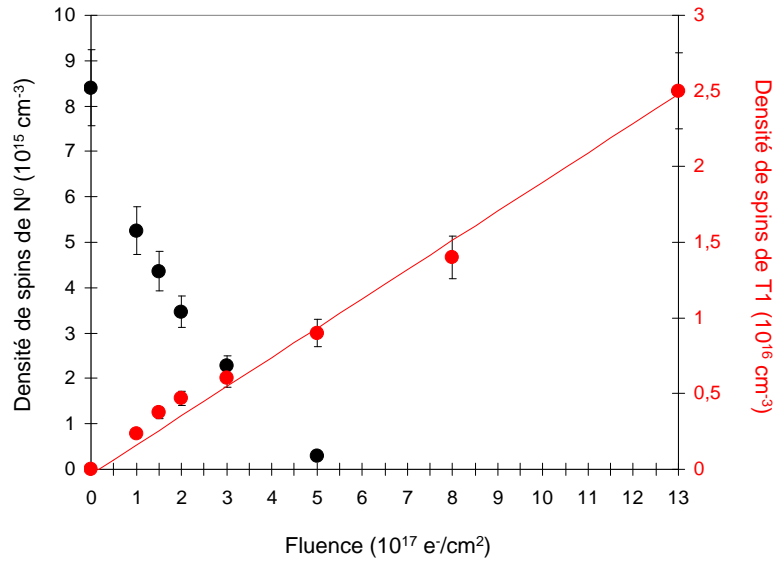


FIG. 4.20 – Densité de spins de T_1 et de N^0 en fonction de la fluence d'électrons de 980 keV.

Nous constatons tout d'abord que le signal de N^0 diminue avec la fluence d'électrons. L'extrapolation des points expérimentaux révèle que la compensation électrique du matériau est atteinte pour une fluence de $5,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ environ. Le taux d'annihilation de l'azote neutre peut être ainsi estimée à $1,54 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

Parallèlement, l'intensité du centre T_1 croît proportionnellement avec la fluence de sorte que la concentration finale en monolacunes de silicium négatives soit égale à $2,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Le taux d'injection de ce défaut est alors évalué à $1,92 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire très voisine du taux de disparition des porteurs libres. Itoh *et al.* [243] ont effectivement montré qu'une irradiation entraîne la compensation électrique du matériau au cours de laquelle V_{Si}^- agit comme un piège à électron [102].

La valeur du taux d'injection de V_{Si}^- calculée dans cet échantillon est tout à fait comparable avec celle déduite de l'analyse du monocristal *H1e920K20K* (Tab. 4.9). Nous en déduisons donc que la production de V_{Si}^- suit un régime linéaire jusqu'à des fluences d'électrons de 1 MeV au moins égale à $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$.

En accord avec les calculs de Bockstedte *et al.* [155] discutés plus haut, l'observation du signal T_1 dès après la première fluence enseigne que le niveau de Fermi est positionné sur le niveau d'ionisation d'un accepteur localisé près du milieu de la bande.

4.3.2.4 Conclusion

Des mesures de RPE ont été réalisées dans un monocristal HOYA en accumulant des faibles pas de fluences d'électrons de 1 MeV jusqu'à la compensation du matériau. Nous avons constaté que la diminution du signal de l'azote donneur est très bien corrélée avec l'augmentation de l'intensité du centre T_1 . La monolacune de silicium négative agit donc comme un piège à électron dans le 3C-SiC de type n . La détection du signal de V_{Si}^- après l'administration d'une faible fluence suggère que le niveau de Fermi soit situé près du milieu de la bande interdite.

4.3.3 Détection et caractérisation d'un nouveau centre de défaut (T_X) en RPE sous éclairnement

4.3.3.1 Introduction

Quel que soit le type de particules incidentes (e^- , H^+ , C^+) et la fluence administrée jusqu'à la compensation du matériau, la population de centres paramagnétiques recensée dans nos monocristaux de 3C-SiC de type n se réduit au seul élément que constitue la monolacune de silicium V_{Si}^- de spin $3/2$. La résonance paramagnétique électronique semble donc être définitivement un outil peu adapté pour étudier les effets d'irradiation dans le polytype cubique du carbure de silicium dopé avec des impuretés donneuses. Ceci est dommageable puisque, très sensible et particulièrement résolutive, cette technique expérimentale donne généralement accès à la symétrie, la localisation, la structure électronique ainsi qu'à l'environnement chimique des défauts, à la seule condition toutefois qu'ils possèdent un électron non apparié sur leur couche de valence.

Pour tenter de lever cette limitation majeure, une solution simple consiste à changer artificiellement l'état de charge des défauts pour les rendre paramagnétiques. Cette opération est accomplie en illuminant l'échantillon durant la mesure avec une source généralement monochromatique dont on peut faire possiblement varier la longueur d'onde.

A l'inverse du polytype cubique, nombre de manipulations de RPE sous éclairnement ont été entreprises dans les structures hexagonales. Elles ont, par exemple, permis d'expliciter la nature du signal TV_{2a} [154, 244] (Fig. 4.21), récemment réattribuée néanmoins, par des mesures d'ENDOR pulsée, à la lacune de silicium V_{Si}^- de spin $3/2$ [131], ou encore de détecter le signal P6/P7 imputable à la bilacune $V_{Si}V_C^0$ [143].

Notons cependant qu'un signal d'ODMR, noté $L3$, a été observé par Son *et al.* [144] après recuit à 750 °C d'une couche mince de 3C-SiC, dopée n , irradiée avec des électrons. Bien qu'il fut initialement associé à la monolacune de silicium neutre, l'hypothèse de la paire lacune-antisite $V_C C_{Si}$ est actuellement la plus vraisemblable [155].

A l'occasion d'une ultime manipulation de RPE, on se propose donc d'entreprendre des mesures sous éclairnement dans l'ensemble de nos monocristaux HOYA irradiés avec des électrons, des protons de 12 MeV et des ions carbone de 132 MeV.

4.3.3.2 Détails expérimentaux

L'installation de RPE du LSI n'est, à l'origine, pas équipée d'un système pour la réalisation de mesures sous éclairnement. La cavité résonnante dispose néanmoins d'une grille sur l'une de ses faces permettant un accès optique direct à l'échantillon analysé. Nous avons ainsi adjoint deux dispositifs d'illumination, détaillés au § 2.4.2, sur le spectromètre Bruker ESP 300e du laboratoire.

Chaque échantillon est successivement collé sur l'encoche du tube en quartz porte-échantillon au moyen d'un alcane de haute pureté, le n -nécadécane, fondant à 35 °C environ et dont on s'assure qu'il n'émet aucun signal parasite, avec ou sans photoexcitation pour différents paramètres d'acquisition d'un spectre. Pour terminer, précisons que le système à grille est bien plus contraignant

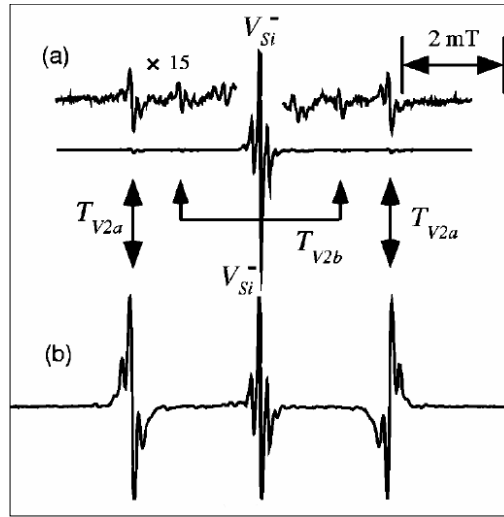


FIG. 4.21 – Spectre RPE d'un échantillon de 4H-SiC, dopé n , irradié avec des électrons (a) en l'absence de photoexcitation et (b) sous illumination [244].

qu'un dispositif classique à cheminée, généralement employé dans les installations de RPE sous éclairage, puisqu'il n'autorise pas une excitation homogène du matériau et donc la détermination de la concentration absolue en spins de l'espèce détectée.

4.3.3.3 Résultats

Dans un premier temps, la photoexcitation est réalisée au moyen du laser NdYVO₃. La Fig. 4.22 présente le signal RPE de $H1e980k300K2F$, enregistré à 100 K, lorsque le champ magnétique appliqué est perpendiculaire à l'axe [100] du monocristal. En l'absence d'illumination, le spectre se compose d'une raie centrale et de deux doublets hyperfins, imputable à V_{Si}^- de spin 3/2, comme observé lors des manipulations antérieures (Fig. 4.22a). Rappelons que sa concentration est ici estimée à $2,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (Fig. 4.20). Sous photoexcitation, avec un éclairage relativement important de 1 W.cm^{-2} , un doublet de raies séparées de 28,8 G est mis en évidence (Fig. 4.22b). A notre connaissance, un tel signal n'a jamais été révélé auparavant dans le 3C-SiC qu'il soit de type n ou p . Pour cette raison, nous le labellisons arbitrairement T_X dans ce mémoire. Les conditions opératoires nécessaires à son observation sont assez particulières puisqu'une densité de puissance importante ainsi qu'une atténuation de l'onde hyperfréquence supérieure ou égale à 45 dB sont nécessaires. Il est par ailleurs détecté dès 4 K. Néanmoins, la température idéale d'acquisition de ce signal est voisine de 100 K. En deçà, il sature et sa structure hyperfine n'est plus correctement résolue. Au-delà, il diminue rapidement d'intensité pour disparaître à partir de 200 K.

Tentons de caractériser le signal T_X en isolant, par exemple, sa composante à bas champ (Fig. 4.23). Nous distinguons, tout d'abord, une structure symétrique composée d'une série de cinq raies séparées d'environ 1,436 G et annotées a , pour la ligne centrale, b pour les deux premières adjacentes et c pour les deux dernières. Les ratios a/b et a/c valent, respectivement $(0,274 \pm 0,03)$ et $(0,035 \pm 0,004)$. Elles correspondent vraisemblablement à l'interaction hf d'un électron paramagnétique avec douze ^{29}Si voisins. L'intensité relative de la raie b par rapport à a est, en effet, 12 fois plus importante que l'abondance relative de l'isotope ^{29}Si ($I_{Si}=4,7 \%$). D'autre part, la raie centrale, de largeur 0,92 G et les deux doublets b et c sont correctement simulés par une interaction avec, respectivement, 1 ^{29}Si et 2 ^{29}Si dans des sites correspondant à 12 voisins silicium équivalents (Fig. 4.23).

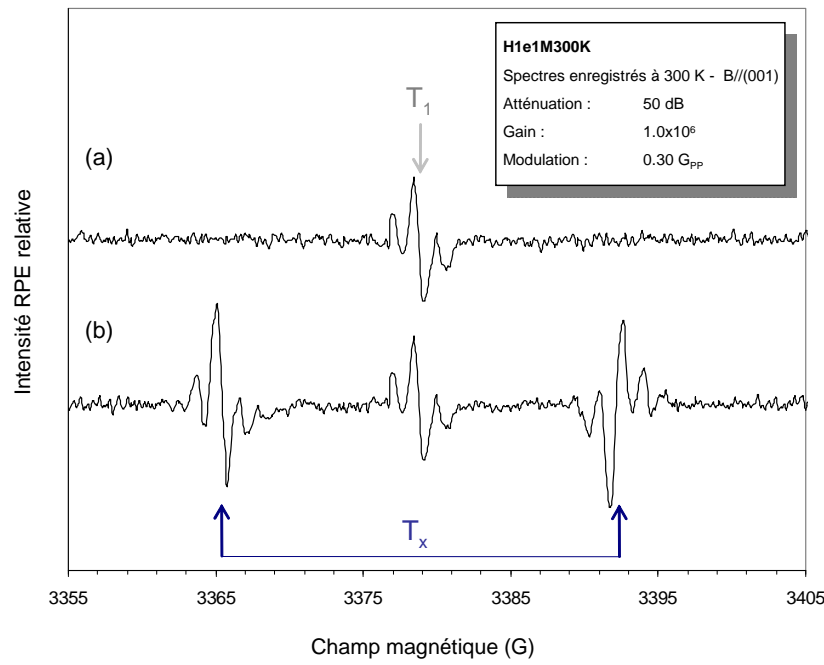


FIG. 4.22 – Spectre RPE de l'échantillon *H1e980k300K2F* (a) sans éclaircissement et (b) avec photoexcitation. Mise en évidence d'une paire de raies labellisée T_X .

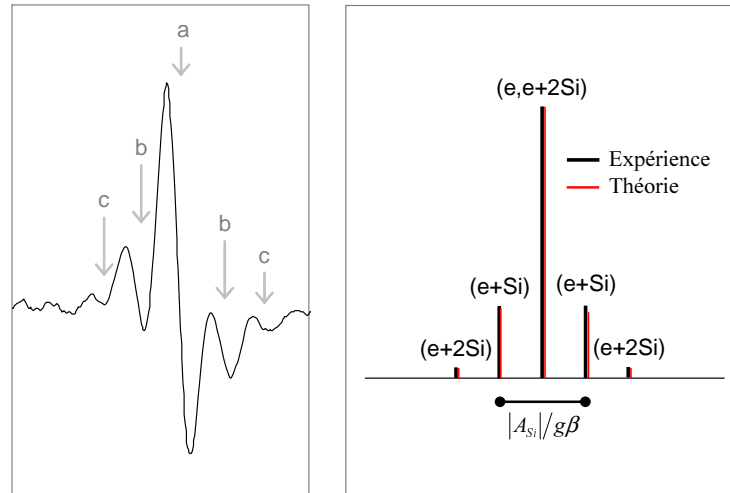


FIG. 4.23 – Représentation schématique des raies de RPE calculées à partir des interactions hyperfines d'un électron avec un atome de ^{29}Si .

La valeur du tenseur hyperfin $|A_{\text{Si}}|/g\beta$ peut être estimée à 2,873 G c'est-à-dire⁶, $-2.61 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Ce signal T_X résulte donc d'un défaut situé en site silicium. En dépit d'un nombre important d'accumulations, l'interaction hf avec les atomes de ^{13}C n'a pu être résolue.

Tandis que la première composante de ce nouveau signal résulte d'une absorption, la seconde

⁶Nous utilisons les facteurs de conversion 2,8 MHz/G et $3 \times 10^{-4} \text{ MHz/cm}^{-1}$ et considérons le signe négatif du moment nucléaire associé au silicium.

apparaissant à haut champ, implique au contraire une émission. Le centre T_X partage effectivement cette particularité avec T_{V2a} , par exemple, détecté dans les polytypes hexagonaux (Fig. 4.21). Pour tenter d'expliquer son origine, il convient donc d'entreprendre une série de mesures complémentaires. Trois premiers points sont à éclaircir. Il est, tout d'abord, nécessaire de vérifier que les deux composantes du doublet sont la signature d'un seul et même défaut. Il est, ensuite, impératif de s'assurer que ce signal ne concerne pas la monolacune V_{Si}^- dans un état excité. Il s'agit, enfin, de contrôler qu'aucune raie supplémentaire associée à T_X n'est confondue dans le spectre de T_1 . Nous proposons donc de comparer l'évolution de l'intensité de ces deux centres RPE en faisant varier l'éclairement incident (Fig. 4.24). Précisons qu'entre chaque mesure acquise sur un même intervalle de temps, l'échantillon est ramené quelques secondes dans l'obscurité.

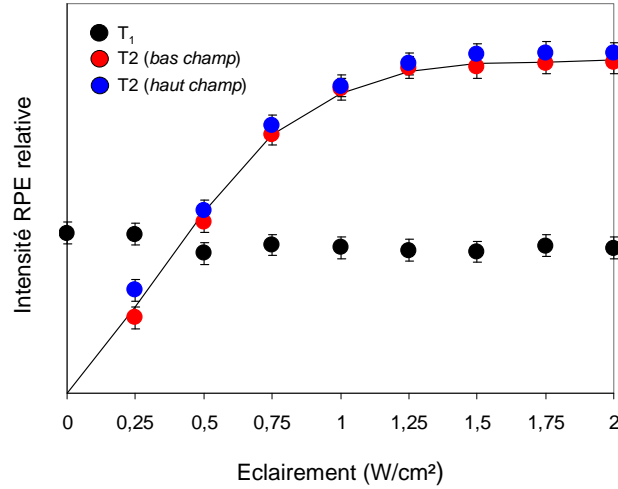


FIG. 4.24 – Evolution de l'intensité de T_1 (cercles pleins noirs) et du doublet de raies T_X , constitué d'un signal en absorption à bas champ (cercles pleins rouges) et d'un signal en émission à haut champ (cercles pleins bleus) en fonction de l'éclairement.

Les résultats obtenus montrent distinctement que les signaux à bas champ et à haut champ observés sous illumination augmentent conjointement d'intensité avec l'éclairement jusqu'à saturer pour une valeur de $1,25 \text{ W.cm}^{-2}$ environ. Cette évolution est instantanément réversible puisqu'un abaissement de la photoexcitation entraîne une diminution immédiate du centre T_X afin de recouvrer systématiquement une même valeur d'intensité pour un éclairement donné. Nous constatons d'autre part que l'illumination n'a aucune incidence sur le signal T_1 . Ces observations tendent donc à confirmer que le spectre de T_X n'est vraisemblablement constitué que d'un doublet de raies associé à un défaut unique.

La détermination de l'état de spin d'un défaut est une donnée cruciale pour obtenir des informations quant à sa structure électronique. Elle peut être acquise en réalisant une expérience de dépendance angulaire qui consiste en la rotation du monocristal autour du champ magnétique statique \vec{B}_0 . Elle est réalisée dans le plan (011) de $H1e980k300K2F$ (Fig. 2.8). La Fig. 4.25 illustre la dépendance en champ des raies centrales a associées à chacune des deux composantes du doublet T_X en fonction de l'angle $(\vec{B}_0, [100])$. Leur séparation (splitting) est maximale lorsque \vec{B}_0 est dirigé selon $[100]$ et s'annule lorsqu'il est aligné autour de l'axe ternaire $[111]$. La distribution des points expérimentaux peut être convenablement ajustée au moyen de l'expression suivante [102] :

$$H = \frac{1}{g\mu_B} \left(h\nu \pm \frac{D}{2} [3 \cos^2 \theta - 1] \right) \quad (4.5)$$

dans laquelle, le facteur gyromagnétique g est isotrope et choisi égal à 2,003, μ_B définit le magnéton de Bohr, D caractérise le splitting à champ nul (ZFS pour *Zero Field Splitting*) et θ représente

l'angle entre l'axe \vec{B}_0 et l'axe principal [100] de notre cristal. Cette dépendance angulaire est caractéristique d'un état triplet de spin $S=1$ avec une symétrie axiale pour laquelle $D=26,38$ MHz, c'est-à-dire $24,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Notons que pour certaines orientations, la symétrie cubique du monocristal laisse apparaître deux doublets de raies supplémentaires dont les caractéristiques sont toutefois identiques à celui du centre T_X .

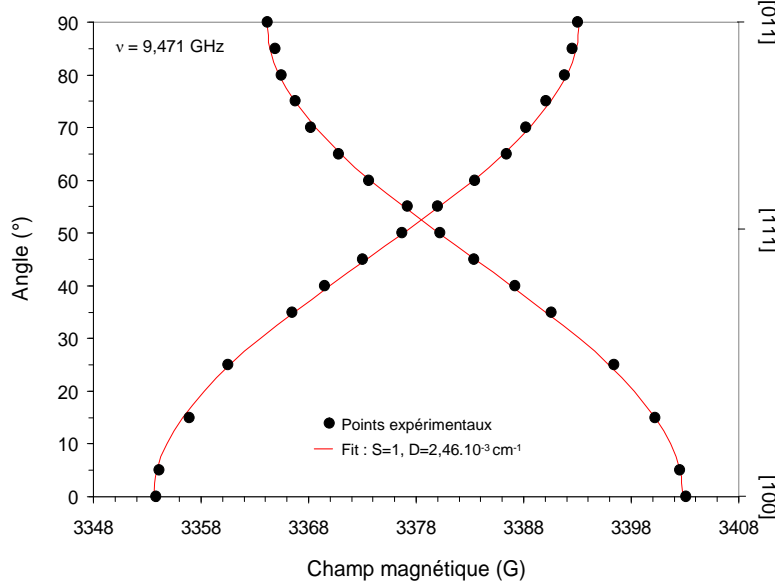


FIG. 4.25 – Dépendance angulaire de T_X . L'axe des ordonnées indique l'angle entre le champ magnétique et l'axe [100].

On se propose, à présent, d'enregistrer un spectre d'excitation du centre T_X . Nous adjoignons, pour ce faire, la lampe au mercure de forte puissance à notre dispositif d'éclairement. Celle-ci est accompagnée de son système optique permettant d'extraire un faisceau quasi-monochromatique dont on rappelle que la bande spectrale n'excède pas 17 nm. Pour chacune des longueurs d'onde sélectionnées au cours de cette série de mesures, nous ajustons la densité de puissance incidente de sorte que l'éclairement reçu par l'échantillon soit maintenu constant. Nous constatons ainsi qu'une excitation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à $2,23 \pm 0,05$ eV est requise pour observer le doublet de raies. Le signal augmente d'intensité jusqu'à atteindre un maximum à $2,55 \pm 0,04$ eV puis s'atténue pour des valeurs d'énergies supérieures. Nous représentons en Fig. 4.26, l'évolution de l'intensité du signal RPE en fonction de l'énergie $h\nu$ du rayonnement incident.

Pour terminer, nous recensons dans le Tab. 4.11, les signaux observés en RPE classique et sous éclairage dans l'ensemble de nos monocristaux HOYA. Si le centre T_1 est observé après une irradiation avec des protons de 12 MeV, des ions carbone de 132 MeV et des électrons de 1 MeV environ, le signal T_X n'est induit que par ce dernier type de particules.

4.3.3.4 Discussion

Cette expérience de RPE sous éclairage a permis de révéler un nouveau signal, arbitrairement labellisé T_X , dont les principales caractéristiques sont résumées dans le Tab. 4.12.

Sa dépendance angulaire a montré qu'il est associé à un défaut ponctuel dans un état triplet de spin $S=1$. Tel que l'illustre la Fig 4.27, les transitions susceptibles de se produire sous l'action du champ électromagnétique entre les sous niveaux d'un tel état sont $|S, M_S\rangle = |1, 0\rangle \rightarrow |1, +1\rangle$ et $|1, 0\rangle \rightarrow |1, -1\rangle$ mais également $|1, +1\rangle \rightarrow |1, 0\rangle$ et $|1, -1\rangle \rightarrow |1, 0\rangle$, conformément à la règle de sélection $\Delta M_S = \pm 1$. Aussi l'émergence d'un doublet de raies dont les deux composantes sont d'intensité voisine et dans un rapport constant quelque soit la température d'acquisition du spectre

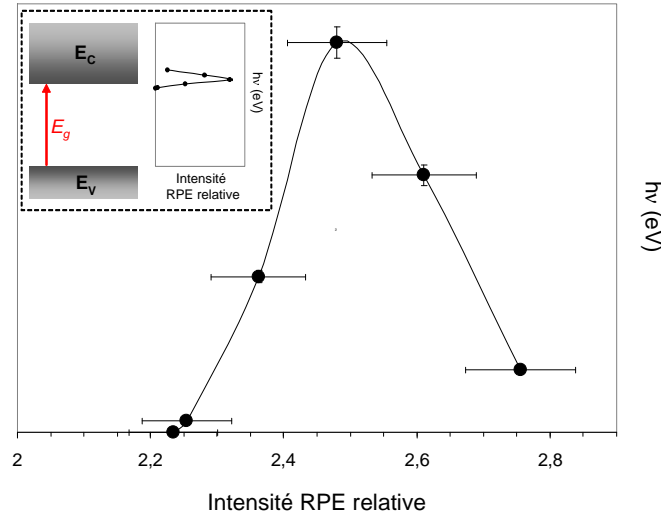


FIG. 4.26 – Spectre d'excitation du signal T_X . La valeur du gap à 100 K est indiquée par la flèche rouge.

Intitulé échantillon	Signal RPE		
	N^0	T_1	T_X
<i>as-grown</i>			
$H1_{as-grown}$	•		
<i>électrons</i>			
$H1e240k300K$	•		
$H1e920k20K$		•	•
$H1e980k300K2F$		•	•
<i>protons</i>			
$H1H12M300K1F$		•	
$H1H12M300K2F$		•	
<i>ions carbone</i>			
$H1C132M300K$		•	

TAB. 4.11 – Inventaire des signaux détectés (marqués d'un cercle plein) en RPE classique (T_1 , N^0) et sous éclaircissement (T_X) dans l'ensemble des monocristaux HOYA.

g	S	D (cm^{-1})	A_{Si} (cm^{-1})	T_{obs} (K)	Type d'irradiation
2,003	1	$24,6 \times 10^{-4}$	-2.61×10^{-4}	$4 \rightarrow 200$	e^-

TAB. 4.12 – Principales caractéristiques du centre RPE T_X déterminées au cours de cette expérience.

RPE (Fig. 4.24), nécessite qu'un déficit en population de porteurs affecte, soit le sous-niveau $|1, 0\rangle$, soit les deux sous niveaux $|1, -1\rangle$ et $|1, +1\rangle$ simultanément. Cependant, l'apparition d'une raie en absorption, à bas champ et en émission, à haut champ caractéristique du signal T_X impose que le sous-niveau $|1, 0\rangle$ soit davantage peuplé que $|1, -1\rangle$ et $|1, +1\rangle$.

Pour interpréter un phénomène analogue lors de l'analyse du signal T_{V2a} , Zolnaï *et al.* [181] ont proposé qu'un état singulet localisé à plus haute énergie que l'état triplet puisse alimenter préférentiellement le sous-niveau $|1, 0\rangle$ de ce dernier. Ces auteurs associaient, par ailleurs, cette

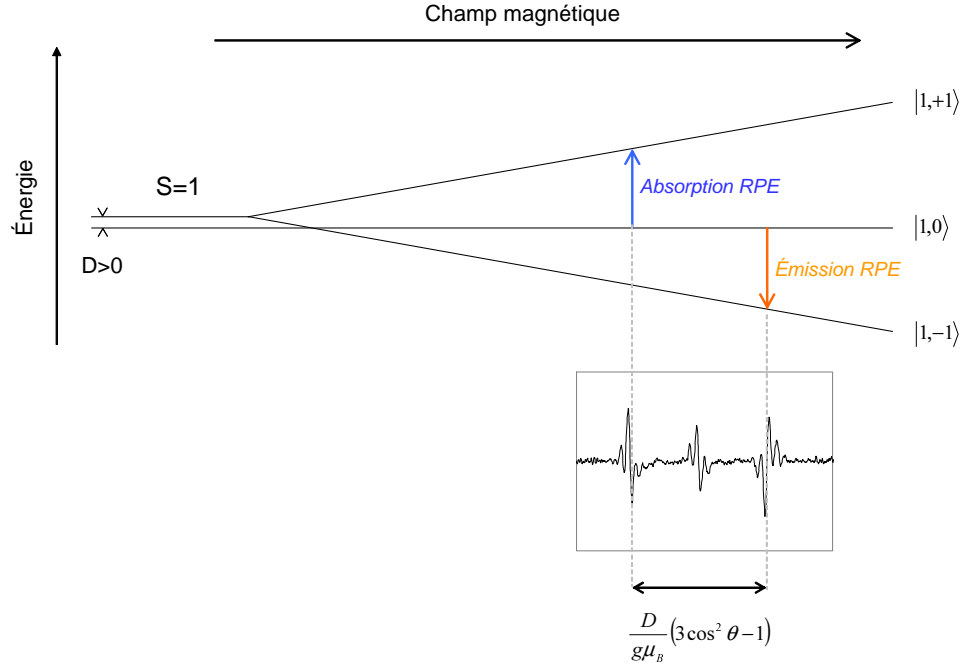


FIG. 4.27 – Schéma des niveaux d'énergie du centre T_X en considérant que le niveau fondamental du défaut auquel il est associé soit un singulet de spin.

transition avec le signal de photoluminescence $V2$ caractéristique de V_{Si}^- dans les polytypes hexagonaux [154]. Néanmoins, indépendamment du fait que le spin de T_{V2a} ait depuis été corrigé à $3/2$ [131], une telle transition dipolaire-électrique n'est pas permise puisqu'elle viole la règle de sélection $\Delta S=0$ en modifiant l'état de spin du porteur de charge. Sur la base d'un tel modèle, nous proposons qu'une raie d'intercombinaison soit impliquée dans la transition $|0,0\rangle \rightarrow |1,0\rangle$, responsable de l'apparition du signal T_X . Dans ce cas, les états "S=0" et "S=1", ou l'un des deux seulement, devraient être constitués d'un mélange d'états de spins différents. Ainsi, pour le niveau auquel est associé un spin $S=0$, nous aurions en réalité un état associé :

$$|\psi_3, 0\rangle = c_3^0 |\psi_{30}\rangle + c_3^1 |\psi_{31}\rangle \quad (4.6)$$

où c_3^0 est normalement grand devant c_3^1 et l'on pourrait ainsi observer des transitions avec le niveau auquel est attribué un spin $S=1$ dont l'état correspondant est du type :

$$|\psi_2, 1\rangle = c_2^0 |\psi_{20}\rangle + c_2^1 |\psi_{21}\rangle \quad (4.7)$$

avec cette fois, c_2^0 normalement petit devant c_2^1 alors :

$$\langle \psi_2, 1 | \hat{D} | \psi_3, 0 \rangle = c_2^{0*} c_3^0 \langle \psi_2, 0 | \hat{D} | \psi_3, 0 \rangle + c_2^{1*} c_3^1 \langle \psi_2, 1 | \hat{D} | \psi_3, 1 \rangle \quad (4.8)$$

où \hat{D} étant l'opérateur dipolaire électrique, peut ne pas être nul. La probabilité d'un tel mécanisme est, par ailleurs, très faible ce qui pourrait expliquer la nécessité d'imposer un fort éclairement à notre échantillon pour observer T_X .

Concernant le cycle de pompage, l'hypothèse d'une transition inter-bande ne semble pas raisonnable car la saturation du signal RPE, illustré en Fig. 4.24, supposerait qu'on ait vidé la bande de valence. Nous devons donc envisager le cas d'une transition interne au défaut. Aussi, l'état triplet de spin doit nécessairement correspondre à un niveau excité puisqu'il n'est pas observable sans illumination. Nous proposons que le niveau fondamental soit un état singulet à partir duquel les électrons seraient éjectés jusqu'à l'état excité de spin $S=0$. Une telle transition respecte la règle

de sélection des transitions dipolaire-électriques $\Delta M_S=0$. Nous proposons ainsi, en Fig. 4.28, un schéma des niveaux d'énergies du centre T_X concordant avec l'ensemble de nos mesures. Il serait néanmoins nécessaire de connaître les parties radiales de la fonction d'onde décrivant le système étudié pour nous permettre d'étayer un tel modèle.

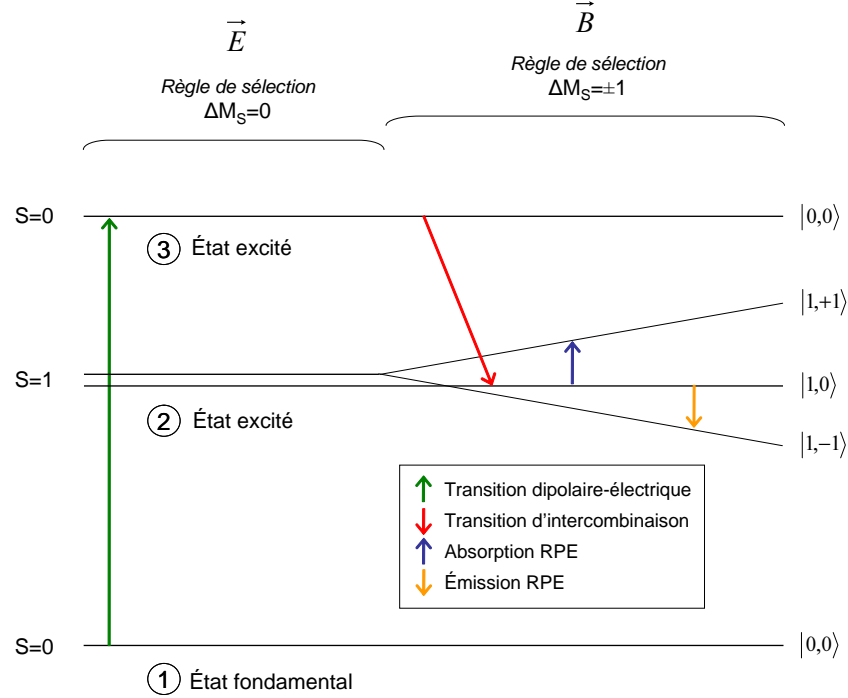


FIG. 4.28 – Schéma des niveaux d'énergies du centre T_X en considérant que le niveau fondamental du défaut auquel il est associé soit un singulet de spin.

Le signal RPE révélé sous éclaircissement dans le 3C-SiC de type n serait donc vraisemblablement associé à un état excité de spin $S=1$ de durée de vie longue d'un défaut dont l'état fondamental est un singulet de spin. Le calcul des constantes d'interaction hyperfines a , par ailleurs, montré que ce dernier se situe en site silicium. Bien qu'il existe encore très peu d'études théoriques traitant de la structure électronique des défauts ponctuels dans ce matériau [109, 245], nous proposons de discuter des candidats potentiels pour une attribution à ce nouveau signal RPE. Evoquons, tout d'abord, le cas des impuretés N et H introduites en concentrations importantes pendant la phase d'élaboration CVD des monocristaux. Pour ce qui concerne l'azote, les spins électroniques devraient interagir avec l'isotope ^{14}N ($I_N=1$ et 99,64% d'abondance relative), donnant naissance à un splitting hyperfin constitué d'un triplet de raies. Puisque aucun signal de cette nature n'est identifié dans le spectre de T_X , nous pouvons raisonnablement exclure une quelconque association avec cette impureté. Dans le cas de l'hydrogène, les spins électroniques interagiraient avec ^1H ($I_H=1/2$ et 99,38% d'abondance relative) induisant un splitting hf composé d'un doublet de raies tel que nous l'observons précisément pour T_X . L'hypothèse de la diffusion de cette seconde impureté pourrait donc être à priori envisagée. Nonobstant, deux observations permettent d'invalider raisonnablement cette proposition. Nous avons tout d'abord constaté qu'une brusque interruption de l'illumination entraîne une disparition instantanée de la paire de raies. Dans le cas d'un phénomène lié à la diffusion, le temps de relaxation est tout à fait significatif de sorte que nous devrions constater une diminution progressive de l'intensité du centre T_X . Le mécanisme mis en jeu est donc lié à un processus de piégeage/dépiégeage de charge. Nous avons ensuite observé que l'intensité totale de T_X , obtenue en sommant la contribution des signaux à bas et à haut champs, vaut environ le double de celle calculée pour T_1 . Or, les calculs *ab initio* menés par Aradi *et al.* [246] prédisent que la concentration en atomes d'hydrogène est généralement comprise entre 10^{12} et 10^{14} cm^{-3}

lors de l'épitaixie CVD du 3C-SiC tandis que la concentration en monolacunes de silicium négatives est estimée, dans cet échantillon, à $3,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Par conséquent, l'hypothèse d'une implication des impuretés N et H dans le signal T_X peut être définitivement écartée.

Ce nouveau centre RPE serait donc imputable à un défaut intrinsèque à SiC. Parmi toutes les espèces potentielles localisées en site silicium et susceptibles d'être générées en concentration importante au cours d'une irradiation électronique à 1 MeV, citons l'antisite de carbone C_{Si} , l'interstitiel de silicium dissocié $Si_{sp[110]}$, l'interstitiel de carbone formant un *dumbbell* avec un silicium $C_{spSi[100]}$, la monolacune de silicium V_{Si} ou encore le di-interstitiel de silicium $(Si_{sp})_2$ (Tab. 1.8). La proposition de l'antisite C_{Si} n'est cependant pas recevable puisque les calculs de Torpo *et al.* [109], concordant avec ceux de travaux plus anciens [247–249], stipulent que ce défaut ne possède aucun état de charge stable dans le 3C-SiC.

Pour ce qui concerne la monolacune de silicium, les calculs *ab initio* de Bockstedte *et al.* [120], réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, situent son niveau d'ionisation (0/+) proche du maximum de la bande de valence (Tab. 1.7). Une étude récente utilisant la méthode de champ auto-cohérent multi-configurationnel (MCSCF) [250] et prenant en compte la distorsion Jahn-Teller démontre que l'état fondamental de V_{Si}^0 est un singulet de spin séparé du premier niveau excité, de spin $S=1$, de 0,1 eV environ. Une telle configuration électronique est concordante avec le schéma des niveaux d'énergie explicité ci avant pour le centre T_X (Fig. 4.28). La monolacune de silicium neutre ne serait donc pas observable en RPE classique tandis qu'elle pourrait être identifiée dans le domaine des hautes températures par l'intermédiaire de l'état triplet. Néanmoins, si l'on compare l'intensité du signal T_X avec celle de T_1 (Fig. 4.22), l'hypothèse de V_{Si}^0 paraît difficilement plausible car l'énergie de formation de ce défaut est, dans des conditions stoechiométriques idéales, légèrement supérieure à celle de V_{Si}^- [113]. Bockstedte *et al.* [120] ont quant à eux montré que l'état de charge une fois négatif de la monolacune de silicium prévaut sur tous les autres dans les matériaux de type n ou compensés (Fig. 4.29). Pour notre part, nous avons observé en RPE que la concentration expérimentale en V_{Si}^- , mesurée dans un monocristal irradié avec des électrons de 1 MeV, est très voisine de la concentration d'atomes de silicium déplacés estimée par les codes de calcul SMOTT et POLY (Tab. 4.9). Au vu de ces différents arguments, toute implication de V_{Si}^0 dans le signal T_X peut donc être raisonnablement écartée.

La Fig. 4.29 permet de comparer l'énergie de formation de certains interstitiels avec les défauts monolacunaires en fonction de la valeur du potentiel chimique dans un cristal de 3C-SiC enrichi en silicium (*silicon rich*). Il est ainsi prédit que $Si_{sp[110]}^0$ et $C_{spSi[100]}^0$, comptant parmi les configurations les plus stables dans ce matériau [120], soient présents en concentration comparable avec celle de V_{Si}^- [116]. Une attribution de T_X à l'un de ces deux interstitiels n'est donc, à priori, guère compatible avec nos observations (Fig. 4.22). Rappelons cependant que le laser NdYVO₃ sonde l'épaisseur entière de notre monocristal et donc la région proche de l'interface de croissance au sein de laquelle la distribution des défauts ponctuels est vraisemblablement différente. Par ailleurs, la proposition d'un interstitiel pourrait expliquer que le signal RPE ne soit pas détecté dans les échantillons irradiés avec des ions. Nous avons effectivement discuté précédemment de la mobilité de ces défauts pendant le processus d'endommagement et de leur implication probable dans des mécanismes de recombinaison activés sous flux à la température ambiante.

A ce jour, aucune étude théorique n'a été publiée sur la modélisation des di-interstitiels de silicium $(Si_{sp})_2$ dans le SiC. Tout polytype confondu, seuls les di-interstitiels de carbone [120, 251] ont été étudiés. Il serait néanmoins attendu que ce défaut complexe soit préférentiellement formé lors d'une irradiation avec des ions.

Parmi les candidats potentiels les plus vraisemblables pour une association au signal T_X , nous privilégions donc les interstitiels isolés $Si_{sp[110]}$ et $C_{spSi[100]}$. Nous retenons également l'hypothèse du di-interstitiel $(Si_{sp})_2$ pour laquelle il n'a guère été possible de discuter.

4.3.3.5 Conclusion

Nos mesures de RPE sous éclairage ont permis de révéler un nouveau centre RPE, labellisé arbitrairement T_X , dans nos monocristaux HOYA irradiés avec des électrons de 1 MeV. Son signal se compose d'un doublet de raies qui résulte, pour l'une, d'une émission et, pour l'autre, d'une

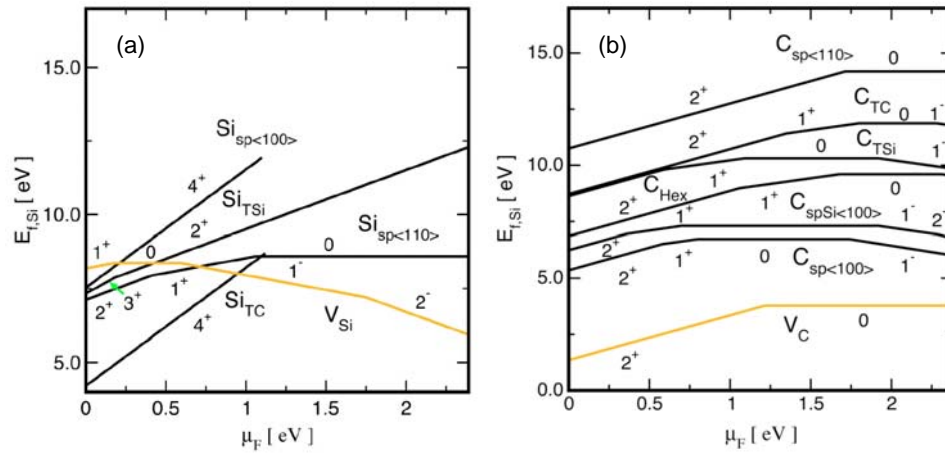


FIG. 4.29 – (a) Energies de formation, dans des conditions riches en silicium⁹, des interstitiels de silicium en comparaison avec celles de la monolacune de silicium dans le 3C-SiC [116]. (b) Energies de formation, dans des conditions riches en silicium¹⁰, des interstitiels de carbone dans 3C-SiC [116].

absorption. Les mesures de caractérisation accomplies pour tenter d'explicitier sa nature ont montré qu'il est imputable à un défaut en site silicium, vraisemblablement intrinsèque à SiC, détecté dans un état excité de spin $S=1$ de durée de vie longue. Parmi tous les candidats potentiels, nous avons privilégié l'hypothèse d'un défaut interstitiel tel que $\text{Si}_{\text{sp}}^{\langle 110 \rangle}$, $\text{C}_{\text{spSi}}^{\langle 100 \rangle}$ ou encore $(\text{Si}_{\text{sp}})_2$ sans pouvoir toutefois prioriser l'une ou l'autre de ces configurations. Nous proposons donc, dans le cadre du prochain chapitre, d'étudier la cinétique de recuit du centre T_X pour tenter d'explicitier définitivement sa nature.

4.4 Conclusion du chapitre IV

Parmi les deux techniques expérimentales employées pour la réalisation de cette thèse, la photoluminescence a apporté l'essentiel de la contribution à la détection des défauts ponctuels induits par irradiation dans le polytype cubique du carbure de silicium. En analysant un nombre suffisamment important d'échantillons irradiés dans des conditions opératoires très variées, nous avons montré que, d'une part, les défauts observés sont intrinsèques au matériau et, d'autre part, leur nature n'est pas modifiée par le type de projectiles incidents (e^- , H^+ , C^+). La variation linéaire avec la fluence en électrons de leur concentration montre, par ailleurs, qu'ils sont vraisemblablement introduits directement pendant l'irradiation. Cependant, le caractère faiblement résolutif de la photoluminescence ne nous a pas permis d'explicitier clairement leur nature. Nous avons saisi l'opportunité que le signal de la monolacune de silicium soit formellement identifié dans la littérature pour déterminer l'énergie seuil de déplacement dans le sous-réseau Si du 3C-SiC le long de la direction cristallographique $[100]$. La valeur proposée, en très bon accord avec d'anciens résultats expérimentaux et cohérente avec certaines estimations théoriques, a été vérifiée en résonance paramagnétique électronique. L'utilisation de cette technique de mesure s'est révélée peu fructueuse pour l'étude de la phase cubique du carbure de silicium dopé avec une impureté donneuse puisqu'un seul centre paramagnétique, précisément associé à V_{ST}^- , a été observé quel que soit le type de particules utilisé et la fluence administrée jusqu'à la compensation électrique du matériau étudié. Néanmoins, une manipulation de RPE sous éclairage nous a permis d'identifier un nouveau signal, noté arbitrairement T_X , que nous attribuons à un auto-interstitiel en site silicium.

Chapitre 5

Recuit des défauts ponctuels induits par irradiation dans le 3C-SiC

5.1 Introduction

L'étude de la stabilité thermique des défauts générés par irradiation dans des monocristaux de SiC est d'un intérêt majeur en vue d'applications en microélectronique et dans l'optique d'une utilisation de ce matériau dans les VHTR. Le dopage par implantation ionique et la technologie Smart-Cut [252] sont, effectivement, des procédés nécessitant une phase de recuit tandis que la température de fonctionnement des réacteurs électronucléaires du futur devrait être supérieure à 1000 °C. On se propose donc de caractériser la cinétique de recuit des défauts ponctuels observés en photoluminescence et en résonance paramagnétique électronique dans nos échantillons de 3C-SiC pour déterminer, d'une part, leur température d'annihilation et estimer, d'autre part, l'énergie d'activation du processus réactionnel impliqué dans leur disparition. Précisons cependant que cette dernière grandeur donne simplement accès à la barrière d'activation du ou des mécanismes limitants puisqu'elle concerne aussi bien la migration, l'annihilation que l'agrégation des défauts.

Dans le cadre d'une première manipulation, nous étudierons l'influence des recuits à basse température (10-300 K) sur le spectre de photoluminescence d'un échantillon irradié à 10 K avec des électrons de 1 MeV. Notre dispositif de photoluminescence *in situ* sera ainsi mis à contribution. Nous nous intéresserons ensuite au domaine des hautes températures (20-1150 °C¹) en étudiant l'évolution des défauts induits par une irradiation avec des protons de 12 MeV dans la région des traces latentes. Des mesures comparées de RPE et de LTPL seront entreprises pour l'accomplissement de cette seconde expérience. Nous poursuivrons par l'analyse de la cinétique de recuit du défaut associé au centre T_X dont on pense qu'il pourrait impliquer un auto-interstitiel en site silicium. Cette troisième manipulation devrait nous permettre de vérifier la pertinence d'une telle proposition. Nous qualifierons enfin l'incidence d'un recuit sur le signal de photoluminescence du centre D_1 après irradiation d'un échantillon avec des électrons de basse énergie. La réalisation de cette ultime expérience est motivée par un récent travail théorique stipulant que la production de D_1 puisse être activée à haute température par des défauts impliquant initialement le sous-réseau carbone.

¹Les températures de recuit à haute température seront exprimées en degrés Celsius (°C), tandis que les températures de mesure le seront en Kelvins (K). Cela permet à la fois de distinguer les deux *types* de températures et d'avoir, pour les stades de recuit, des valeurs comparables avec celles de la littérature qui sont généralement exprimées en °C.

5.2 Evolution des défauts d'irradiation dans le domaine des basses températures

5.2.1 Introduction

Force est de constater dans la littérature qu'un recuit à l'ambiante succède systématiquement à une irradiation à basse température avant chaque expérience de photoluminescence. L'expérimentateur se prive ainsi de toute information relative à une éventuelle évolution du matériau en-dessous de 300 K.

Ceci est, à priori, dommageable puisque des études expérimentales récentes utilisant la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) ont révélé l'existence de stades de recuits des défauts ponctuels dans les sous-réseaux Si et C entre 190 et 250 K après une irradiation à faible fluence avec des ions He^+ , Al^+ et Au^{2+} , de 1 MeV environ, dans la région des cascades [83, 253, 254].

Pour tenter d'explicitier ces observations, des travaux théoriques simulant la production des défauts issus des cascades de déplacement dans SiC ont montré que 60 % des interstitiels générés sont déplacés à des distances aux lacunes les plus proches inférieures à 0,707 fois le paramètre de maille et que ceux-ci pourraient vraisemblablement se recombiner avec des défauts monolacunaires à des températures voisines de l'ambiante. Environ 60 % des interstitiels seraient par ailleurs susceptibles de migrer pendant le processus d'irradiation ou lors des recuits thermiques subséquents. Les calculs de dynamique moléculaire (DM) accomplis par Gao *et al.* [255] ont, pour leur part, confirmé que certains types de paires de Frenkel se recombinent en deçà de la température ambiante. Ces auteurs attribuent, en effet, des énergies d'activation comprises entre 0,22 et 1,6 eV pour la recombinaison des paires de Frenkel proches du sous-réseau carbone et entre 0,08 et 0,9 eV pour les paires de Frenkel proches du sous-réseau Si. Nous constatons donc que nombre de phénomènes liés à des processus de recombinaison et de migration des défauts ponctuels, impliquant les interstitiels en priorité, sont susceptibles d'être initiés dès les plus basses températures.

Paire de Frenkel	d_{FP} (a_0)	E_a (eV)	Référence
$V_C + C'_{sp[100]}$	0,47	0,24	[255]
$V_C + C'_{TSi}$	0,46	0,25	[255]
$V_C + C'_{spSi[100]}$	0,66	0,38	[255]
$V_C + Si'_{spC[100]}$	0,57	0,28	[255]
$V_C + C'_{sp*}$	0,7	0 - 0,34	[115]
$V_C + C'_{sp[100]}$	0,7	0,40	[120]
$V_C + Si'_{sp[100]}$	1,2	0,2	[120]
$V_{Si} + Si'_{spC[100]}$	0,57	0,28	[255]
$V_{Si} + Si'_{TC}$	0,70	0,90	[255]
$V_{Si} + Si'_{sp[110]}$	1,2	0,90	[120]

* L'orientation du *dumbbell* n'a pas été précisée.

TAB. 5.1 – Energies d'activation théoriques pour la recombinaison de paires de Frenkel séparées de d_{FP} exprimées en fonction du paramètre de maille a_0 , obtenues par potentiel semi-empirique [255], SCC-DFTB [115] et DFT-LDA [120].

Au cours d'une manipulation de RPE entreprise au chapitre précédent, nous avons constaté que la concentration expérimentale en monolacunes de silicium étaient très inférieure à son estimation théorique dans nos monocristaux irradiés avec des protons et des ions carbone. Indépendamment du fait que SRIM surestime très largement le nombre de défauts résiduels, nous avons imputé ce phénomène à la recombinaison des paires de Frenkel consécutive à la migration de certaines configurations d'interstitiels activées à des températures inférieures ou égale à 300 K. Nous proposons donc de vérifier cette interprétation en étudiant l'influence des recuits en-dessous de l'ambiante sur le spectre de photoluminescence d'un échantillon irradié à 10 K.

5.2.2 Détails expérimentaux

Nous utilisons notre dispositif de photoluminescence *in situ*. Les différents éléments composant le système optique sont ainsi assemblés autour du cryogénérateur couplé avec la ligne de faisceau de l'accélérateur Van de Graaff d'électrons du LSI (Fig. 2.4).

L'irradiation s'effectue donc à 10 K, dans l'enceinte du cryogénérateur, à une énergie de 980 keV et à la fluence de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Le flux d'électrons incidents est fixé à $8,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ environ pour que la température n'excède jamais 15 K durant le processus d'endommagement. Conformément à la nomenclature adoptée dans ce mémoire, le monocristal utilisé porte l'intitulé *H1e980k10K*.

Une fois l'irradiation achevée, la tête du cryogénérateur solidaire du porte-échantillon est tournée de 90° environ pour que la face irradiée du monocristal soit accessible au faisceau d'un laser NdYV0₃ doublé en fréquence à 530 nm. Rappelons que ce dernier sonde une épaisseur de matériau estimée à 140 μm (Fig. 2.3). Les signaux de photoluminescence sont enregistrés à 10 K en utilisant le réseau gravé à 600 traits/mm de notre spectromètre. Des filtres de densité neutre sont disposés sur la trajectoire du laser pour limiter l'éclairement à $50 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Des recuits isochrones sont entrepris dans l'enceinte du cryogénérateur entre chaque mesure de photoluminescence. Tel que le montre la Fig. 5.3, le protocole retenu consiste en le chauffage de l'échantillon pendant un temps t_i^m jusqu'à une température T_i à un rythme de $2^\circ \cdot \text{mn}^{-1}$. Les paliers, espacés de 10° , sont maintenus pendant $t^p = 20 \text{ mn}$. Enfin, le matériau est refroidi à 10 K au rythme imposé par le cryogénérateur. La procédure de recuit et d'acquisition des spectres de photoluminescence est entièrement automatisée au moyen de notre programme Labview.

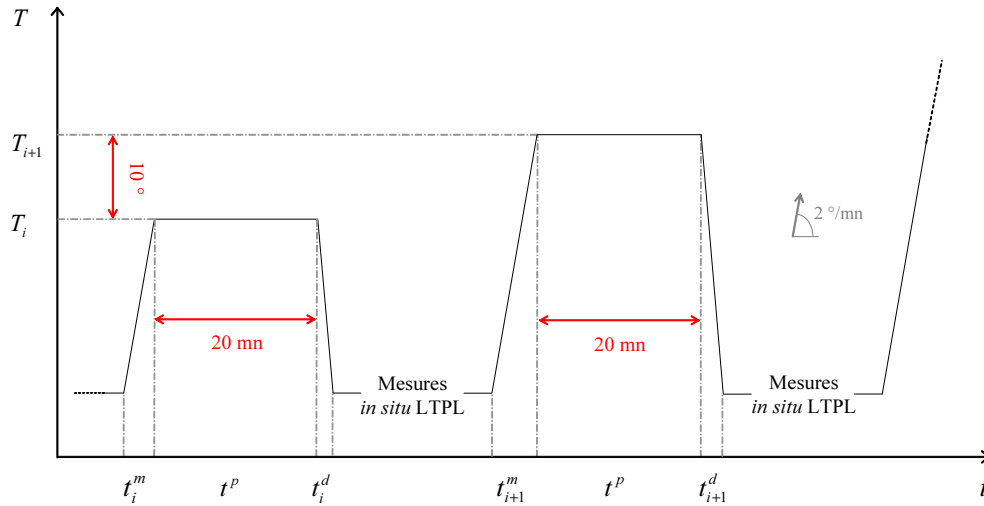


FIG. 5.1 – Procédure expérimentale suivie pour la réalisation des recuits thermiques à basse température *in situ*.

5.2.3 Résultats et discussion

Le spectre de photoluminescence de l'échantillon *H1e980k10K*, enregistré à 10 K avant recuit (Fig. 5.2), est qualitativement comparable avec celui du monocristal *H1e980k300K* (Fig. 4.1). Il révèle, en effet, un signal relativement intense entre 1,6 et 2 eV constitué des raies 0-phonon D_1 , α , β_1 , β_2 , E et γ dans le domaine des hautes énergies. Précisons que l'utilisation du laser NdYV0₃, trop peu énergétique, n'autorise pas l'analyse du spectre de l'exciton lié à l'azote au cours de cette expérience. D'un point de vue quantitatif, nous constatons que l'intensité relative du signal de la monolacune de silicium vis à vis de toutes les autres ZPL est bien moindre lorsque l'irradiation est réalisée à basse température. Le ratio E/γ est ici estimé à 1/4 tandis qu'il est de 1/10 environ

dans le cas d'une irradiation à 300 K (Fig. 4.1), pour une même fluence d'électrons.

Les résultats bruts des recuits isochrones entrepris jusqu'à la température ambiante sont reportés en Fig. 5.2. Nous n'observons tout d'abord aucune variation significative entre les spectres de photoluminescence entre 10 et 200 K environ. Ces derniers augmentent ensuite globalement d'intensité à un rythme soutenu jusqu'à 245 K puis de façon beaucoup plus modérée au-delà de cette température. Un accroissement de l'intensité des raies de luminescence peut raisonnablement s'expliquer par des concentrations plus importantes en défauts auxquels elles sont liées. Ce phénomène peut être également associé à une diminution du nombre de centres de recombinaisons consécutive au recuit de défauts ponctuels non observés en LTPL. Dans ce dernier cas, l'intensité de chacune des raies devrait être équitablement affectée par l'annihilation de ces canaux de relaxations.

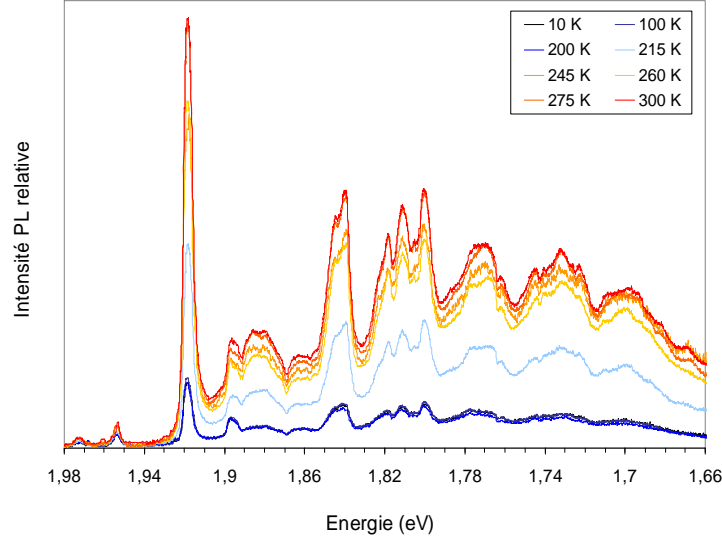


FIG. 5.2 – Spectres de LTPL de l'échantillon *H1e980k10K*, enregistrés à 10 K, après recuits isochrones aux températures indiquées dans la légende.

Pour mieux apprécier la contribution éventuelle des ZPL à cette évolution des spectres, nous soustrayons, à chacun, le fond continu de luminescence en effectuant une identification polynomiale sur les minima principaux au moyen du logiciel *Tablecurve* [256]. Nous remarquons que le spectre de V_{Si}^- , composé de sa raie 0-phonon et de ses répliques vibrationnelles, augmente sensiblement d'intensité entre 200 et 245 K (Fig. 5.3). Il apparaît cependant peu vraisemblable que la concentration en monolacunes de silicium augmente au cours des recuits thermiques à basse température [116]. Nous proposons donc que l'accroissement de son signal soit lié à la modification de son environnement local. Les processus mis en jeu pourraient vraisemblablement impliquer la migration ou le réarrangement de la configuration atomique de défauts intrinsèques à SiC ou bien encore d'impuretés telles que N ou H introduites en concentrations importantes durant la synthèse du matériau.

Bien que différentes études visant à comprendre les mécanismes de migration des défauts ponctuels dans le carbure de silicium aient déjà été entreprises [110, 116, 249, 257–259], nombre de paramètres clefs telles que les énergies de recombinaison spontanée, la diffusion à grande échelle ou encore les volumes de recombinaison restent à déterminer. Il semble néanmoins acquis que certaines configurations d'interstitiels de carbone telles que $C_{sp[100]}$ et $C_{spSi[100]}$ sont mobiles à des températures inférieures à l'ambiante (Tab. 1.9). Bockstedte *et al.* [116] prédisent que leur migration procède d'un mécanisme concerté. Si l'on considère $C_{sp[100]}$, sa diffusion pourrait s'effectuer soit par sauts vers les plus proches voisins entre les sites de carbone et de silicium selon la séquence $C_{sp[100]} \rightarrow C_{spSi[100]} \rightarrow C_{sp[100]}$, soit par sauts vers les seconds voisins entre les sites de carbone adjacents. Dans le premier cas, la migration fait intervenir un mouvement combiné du

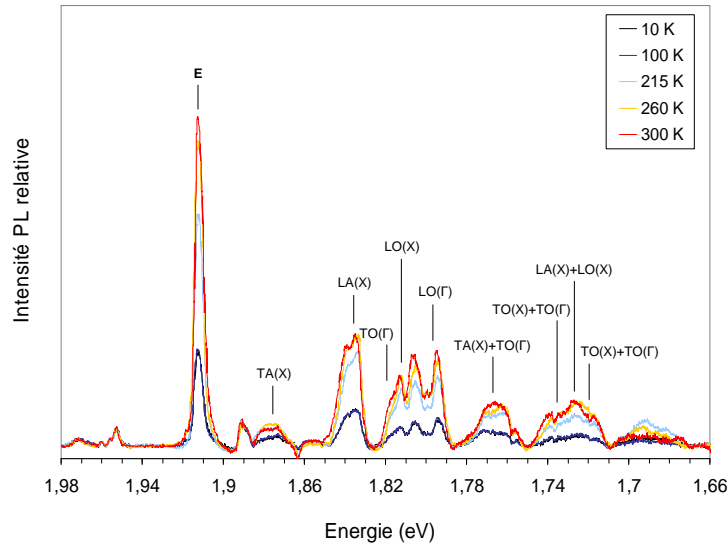


FIG. 5.3 – Spectres de LTPL de l'échantillon *H1e980k10K* soustraits du fond continu, acquis à 10 K après recuits isochrones aux températures précisées dans la légende.

dumbbell (Fig. 5.4_a) de sorte qu'un des deux atomes de carbone approche le silicium voisin tandis que l'autre reste figé dans le réseau cristallin (Fig. 5.4_b). Au même instant, l'atome de silicium visé est expulsé de son site. L'interstitiel intermédiaire $C_{spSi[100]}$ (Fig. 5.4_c) est ainsi formé. Les barrières d'activation associées au premier saut de $C_{sp[100]}$ vers $C_{spSi[100]}$ sont, respectivement, de 1,7 et 0,9 eV pour les états de charge 2^+ , 1^+ . Elles valent 0,7 et 0,2 eV pour le second saut de $C_{spSi[100]}$ vers $C_{sp[100]}$. La migration de ces deux interstitiels dans leur état de charge neutre, prédominant dans les matériaux de type *n* ou compensés (Fig. 4.29), requiert toutefois des énergies bien moindres puisque estimées entre 0,2 et 0,5 eV. Lucas [238] a, pour sa part, estimé que la diffusion de $C_{spSi[100]}^0$ et $C_{sp[100]}^0$ puisse être initiée entre 170 et 250 K. Aussi, cet intervalle de température coïncide avec celui pour lequel nous avons constaté une évolution significative du spectre de photoluminescence de notre échantillon.

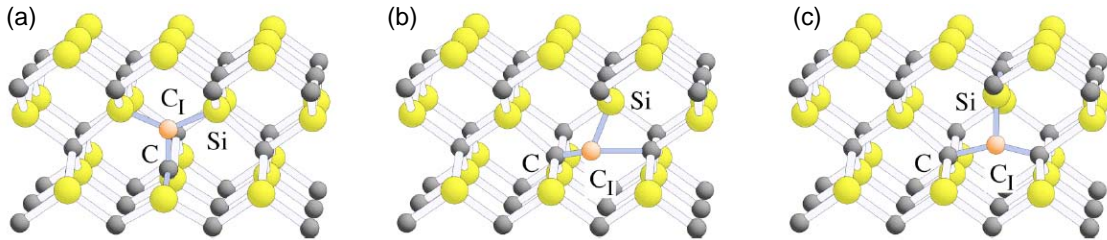


FIG. 5.4 – Migration des interstitiels de carbone par sauts entre plus proches voisins. (a) Configuration initiale $C_{sp[100]}$, (b) état transitoire et (c) configuration finale $C_{spSi[100]}$ [116].

Lorsque ces interstitiels de carbone, diffusant librement dans le réseau cristallin, pénètrent le champ d'attraction d'une lacune de carbone, une paire de Frenkel peut se former puis se recombiner spontanément si l'énergie d'activation liée à ce dernier processus est inférieure à la barrière de migration du défaut isolé (Tab. 5.1). Ceci est vérifiée pour la paire $V_C + C_{sp[100]}$ pour laquelle Gao *et al.* [255] attribuent une énergie de recombinaison de 0,24 eV (Fig. 5.1).

Certaines configurations de paires de Frenkel du sous-réseau silicium sont également susceptibles de s'annihiler à basse température (Tab. 5.1). Néanmoins, leur recombinaison est davantage limitée que leurs homologues du sous-réseau carbone car l'interstitiel $Si_{sp[110]}$, configura-

tion prévalente dans les matériaux dopés n ou compensés, n'est pas mobile à basse température. Bockstedte *et al.* [116] lui confèrent effectivement une énergie de migration de 1,4 eV.

Ainsi, dans les matériaux irradiés, lorsque les interstitiels et les lacunes sont présents en concentration similaire, on peut donc s'attendre à ce que la recombinaison lacune-interstitiel représente le premier stade de recuit majeur dans le SiC. L'augmentation sensible du spectre de photoluminescence de *H1e980k10K*, constatée entre 200 et 245 K, est donc vraisemblablement associée à la recombinaison des paires de Frenkel du sous-réseau carbone, favorisée par la migration des interstitiels $C_{sp[100]}$ et $C_{Sisp[100]}$ activée à basse température. L'environnement local de la monolacune de silicium en serait ainsi modifié d'où un accroissement conséquent de l'intensité de son signal. D'autres phénomènes physiques supplémentaires dont nous ne pouvons expliciter l'origine peuvent être également associés à l'évolution du signal de V_{Si}^- .

5.2.4 Conclusion

Les effets d'irradiation induits par des électrons de 1 MeV dans le domaine des basses températures ont été étudiés en LTPL au moyen de notre système optique de mesures *in situ*. Nous avons tout d'abord constaté que les défauts ponctuels produits à 10 K sont de même nature que ceux générés à l'ambiante témoignant ainsi d'une probabilité de création importante. L'influence des recuits isochrones sur le spectre de photoluminescence d'un monocristal de 3C-SiC a consisté, d'une part, en l'augmentation globale de son intensité et d'autre part, en l'accroissement conséquent du signal de la monolacune de silicium entre 200 et 245 K. Nous avons associé ces phénomènes à la recombinaison des paires de Frenkel proches du sous-réseau carbone [110] favorisée par la migration des interstitiels $C_{sp[100]}$ $C_{Sisp[100]}$ dans leur état de charge neutre [116].

En deçà de 200 K, il semble donc que le matériau soit totalement figé. Les expériences entreprises à basse températures pourraient ainsi se contenter d'un transfert de l'échantillon, depuis l'enceinte d'irradiation jusqu'au dispositif de mesures, à la température de l'azote liquide sans craindre une quelconque évolution de l'état de celui-ci.

5.3 Evolution des défauts d'irradiation dans le domaine des hautes températures

5.3.1 Introduction

Itoh *et al.* [118, 146, 260] ont entrepris, les premiers, des recuits à hautes températures dans des monocristaux de 3C-SiC irradiés avec des électrons de 1 MeV ou des protons de 2 MeV. Néanmoins, les résultats publiés ont essentiellement porté sur la caractérisation de la cinétique de recuit, relativement complexe, de la monolacune de silicium. Elle consiste précisément en trois phases successives que les récents calculs *ab initio* de Bockstedte *et al.* [120, 155] ont permis d'expliquer. Les deux premières, respectivement activées à des températures voisines de 150 et 350 °C, concernent la recombinaison des paires de Frenkel tandis que le dernier stade, à 750 °C environ, implique vraisemblablement la transformation du défaut monolacunaire en une paire lacune-antisite $V_C C_{Si}^0$. Ce complexe serait associé au signal *L3* observé par détection optique de la résonance paramagnétique (ODMR) dans le polytype cubique de SiC [261].

Itoh *et al.* [262] ont néanmoins obtenu un résultat surprenant en constatant la disparition du signal RPE T_1 , associé à V_{Si}^- , après recuit à 350 °C d'un échantillon de 3C-SiC dopé avec une impureté acceptrice. Cette observation fut toutefois assimilée à la migration du niveau de Fermi vers le bas de la bande interdite et donc à la perte de l'état paramagnétique de la monolacune de silicium, consécutive au recuit des paires lacune-interstitiel attribuées aux centres *T6* et *T7* (Tab. 1.10).

Par ailleurs, des mesures comparées de SAP ont été menées par Kawasuso *et al.* [150, 263] dans des échantillons de 3C et de 6H-SiC irradiés avec des électrons. Tandis que deux composantes de temps de vie des positons associées à des défauts monolacunaires impliquant pour l'une, le sous-réseau silicium [264, 265] et pour l'autre, le sous-réseau carbone [215] ont été observées dans le

polytype hexagonale, un seul signal, relatif à la monolacune de silicium, fut détecté dans la structure cubique. Pour des températures de recuit inférieures à 500 °C, les auteurs ont identifié deux stades d'annihilation de ce défaut dans chacune des deux phases cristallographiques, corroborant ainsi les résultats antérieurs obtenus en RPE. Dans le 3C-SiC, plus aucun défaut lacunaire n'est identifié après la disparition du centre T_1 . Cette observation est cohérente avec la proposition faite par Bockstedte *et al.* [120] de la transformation de V_{Si}^- en un complexe $V_C C_{Si}^+$ puisque ce dernier ne peut influencer le temps de vie des positons. Bien qu'un stade de recuit tout à fait mineur fut constaté à 750 °C environ dans le 6H-SiC, Kawasuso *et al.* [150, 263] ont noté la persistance, dans ce polytype, du signal de la monolacune de silicium jusqu'à des températures voisines de 1450 °C. Une étude plus récente de SAP [266] menée dans des monocristaux de 6H-SiC plus fortement dopés et irradiés à plus faible dose a néanmoins permis de montrer que V_{Si} est annihilée dès 1200 °C, c'est-à-dire à une température bien inférieure à celle constatée antérieurement. Il semble donc que différents paramètres tels que la concentration en impureté initiale du cristal et les conditions d'irradiation comme la fluence ou l'énergie des particules incidentes influencent grandement la température de recuit de certains défauts d'irradiation.

L'objectif de cette manipulation consiste en la réalisation de recuits dans le domaine des hautes températures (20-1150 °C) pour étudier l'évolution des défauts observés en LTPL après une irradiation avec des protons de 12 MeV, dans la région des traces latentes. Nous déterminerons ainsi la température d'annihilation de chacun d'eux et accèderons éventuellement à l'énergie d'activation associée au mécanisme limitant responsable de leur disparition. Des mesures conjointes de RPE nous permettront de comparer l'évolution des signaux de l'azote neutre et de la monolacune de silicium pour confirmer le rôle essentiel joué par cette dernière dans la compensation électrique du 3C-SiC dopé n .

5.3.2 Détails expérimentaux

Les recuits isochrones sont réalisés dans un four tubulaire sous atmosphère neutre d'argon dont la température est contrôlée par un régulateur à correction proportionnelle intégrale dérivée (PID). La procédure expérimentale retenue est schématisée en Fig. 5.5. Elle consiste en le chauffage de l'échantillon pendant un temps t_i^m jusqu'à une température T_i à un rythme de 20 °.mn⁻¹. Les paliers sont maintenus pendant $t^p=30$ mn, durée pendant laquelle la guérison est prise en compte. Enfin, le matériau est refroidi à l'ambiante en un laps de temps t_i^d inférieur à 5 mn. Précisons que la plus haute température accessible par le four tubulaire est voisine de 1150 °C.

Entre chaque recuit, l'échantillon *H1H12M300K2F* est analysé en LTPL, à 10 K, ainsi qu'en RPE, entre 4 et 300 K.

5.3.3 Résultats

Nous représentons, en Fig. 5.3, l'intensité intégrée des raies 0-phonon D_1 , α , β_1 , β_2 , E , γ et de la réplique phonon NBE-TO(X) en fonction de la température de recuit. Si l'on examine l'évolution de chacune, nous constatons que la ZPL α s'atténue lentement au-delà de 950 °C pour atteindre 65 % de son intensité originelle après un recuit à 1150 °C. La raie γ disparaît, quant à elle, vers 1100 °C après que sa décroissance ait été amorcée dès 850 °C. Nous avons reporté dans un même graphique, l'évolution des ZPL β_1 et β_2 avec le recuit afin de mettre en exergue l'analogie de leur comportement. Celui-ci consiste en une diminution rapide de l'intensité de ces deux signaux de luminescence à partir de 950 °C de sorte qu'ils ne sont plus détectés au-delà de 1150 °C. Comme l'ont observé Itoh *et al.* [118], la décroissance de la raie E procède en trois étapes que nous repérons par des flèches bleues sur la Fig. 5.3. Les deux premières, respectivement activées à 150 et 300 °C, impliquent la diminution de 30 % puis de 15 % de son intensité tandis que la troisième, initiée vers 650 °C, entraîne la disparition totale du signal aux alentours de 750 °C. L'évolution du centre D_1 et de la réplique phonon NBE-TO(X) diffèrent de celles des autres ZPL en ceci que leur intensité augmente plutôt que de décroître au-delà d'une certaine température de recuit. L'accroissement du signal D_1 est ainsi constaté à partir de 800 °C et se poursuit à un rythme soutenu jusqu'à la plus haute température accessible par notre four. La littérature rapporte que défaut persiste jusqu'à

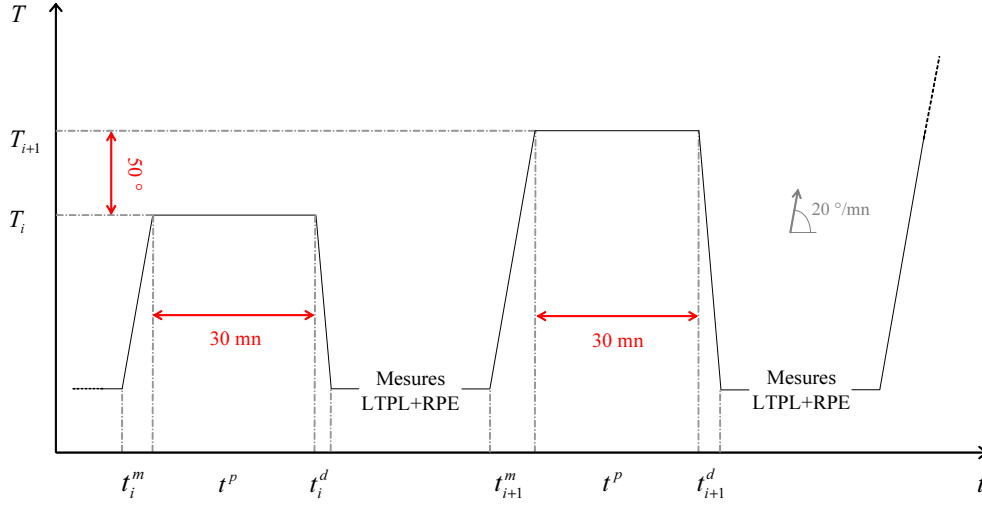


FIG. 5.5 – Procédure expérimentale suivie pour la réalisation des recuits thermiques à hautes températures.

1600 °C environ [158,178]. L'intensité de la réplique TO(X) de l'exciton lié à l'azote s'amplifie, pour sa part, au-delà de 750 °C et recouvre 95 % de la valeur enregistrée dans l'échantillon brut de croissance $H1_{as-grown}$, après un recuit à 1150 °C.

Les résultats acquis en RPE sont reportés en Fig. 5.7. En superposant tout d'abord, l'intensité normalisée de T_1 avec celle de la raie E en fonction de la température de recuit, nous constatons une excellente correspondance entre l'évolution des deux signaux imputables à la monolacune de silicium. Nous remarquons ensuite que l'augmentation de la concentration en azote neutre est en bonne corrélation avec le recuit de V_{Si}^- . Toutefois, à la différence des résultats obtenus dans des couches minces irradiées avec des électrons de 1 MeV [119], la population en porteurs libres dans ce matériau n'est pas totalement restaurée à 750 °C. Elle augmente néanmoins de nouveau au-delà de 1000 °C pour atteindre 95 % de sa valeur initiale (Fig. 3.6) acquise dans l'échantillon de référence $H1_{as-grown}$.

En LTPL comme en RPE, nous n'avons détecté aucun nouveau signal résultant de la transformation ou de l'association de défauts ponctuels à hautes températures. Précisons, pour terminer que les deux premiers stades de recuit de la monolacune de silicium ont été associés à une augmentation globale du signal de photoluminescence de $H1H12M300K2F$. Ceci n'eut aucune incidence sur nos résultats puisque les minima principaux de tous les spectres ont été systématiquement soustraits au moyen du logiciel *Tablecurve*.

5.3.4 Discussion

La décroissance en intensité d'une raie de LTPL peut s'expliquer, soit par une diminution de la concentration du défaut auquel elle est associée, soit par une augmentation du nombre de centres de recombinaison. Dans ce dernier cas, l'intensité de toutes les raies constituant le spectre de photoluminescence devrait être affectée par la création de canaux de recombinaison additionnels. Au cours de cette expérience, nous avons systématiquement observé une diminution individuelle des ZPL α , β_1 , β_2 , E et γ ce qui tend à privilégier, pour chacune, la première des deux propositions énoncées ci-avant. La phase de déclin de ces raies 0-phonons peut être convenablement ajustée par une courbe sigmoïde tracée sur la base d'une cinétique de recuit d'ordre I (Eq. 1.15). En assimilant la concentration d'un défaut avec l'intensité de sa raie 0-phonon, nous obtenons alors aisément l'énergie d'activation du mécanisme limitant responsable de son annihilation. Les résultats sont consignés dans le Tab. 5.2.

Le comportement analogue des raies β_1 et β_2 au cours des recuits indique qu'elles sont la

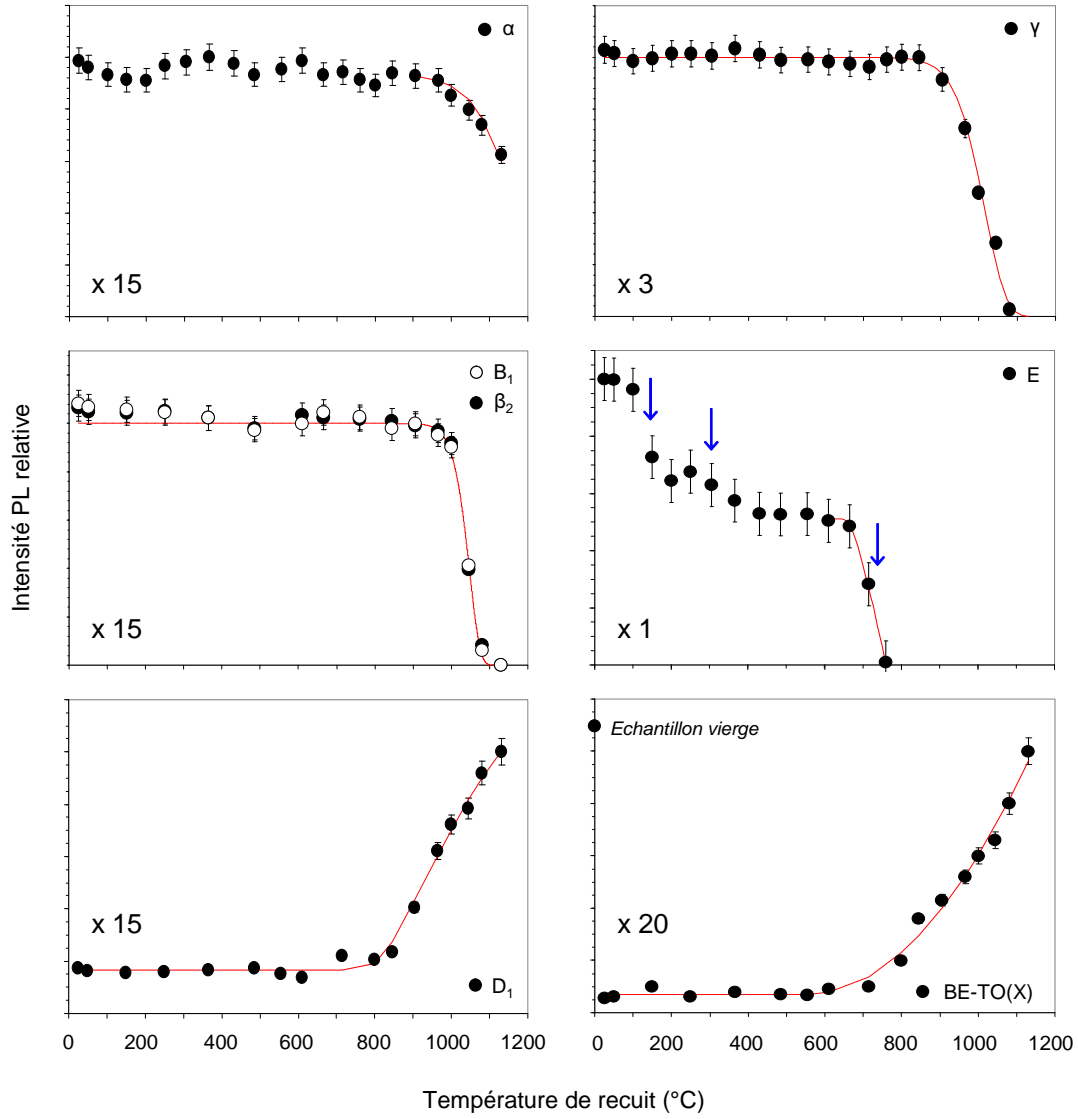


FIG. 5.6 – Evolution de l'intensité intégrée des ZPL D_1 , α , β_1 , β_2 , E et γ , enregistrée à 10 K, après recuits isochrones aux températures indiquées.

Raie PL		Défaut associé	
Intitulé	Longueur d'onde (nm)	T recuit (°C)	Energie d'activation (eV)
D_1	1,971 eV	1600 [171]	-
α	1,959 eV	1300	1,4
(β_1, β_2)	(1,955 - 1,954 eV)	1150	3,6
E	1,912 eV	750	2,3
γ	1,890 eV	1100	1,9

TAB. 5.2 – Température de recuit et énergie d'activation des défauts d'irradiation attribuées aux raies de PL D_1 , α , (β_1, β_2) , E et γ .

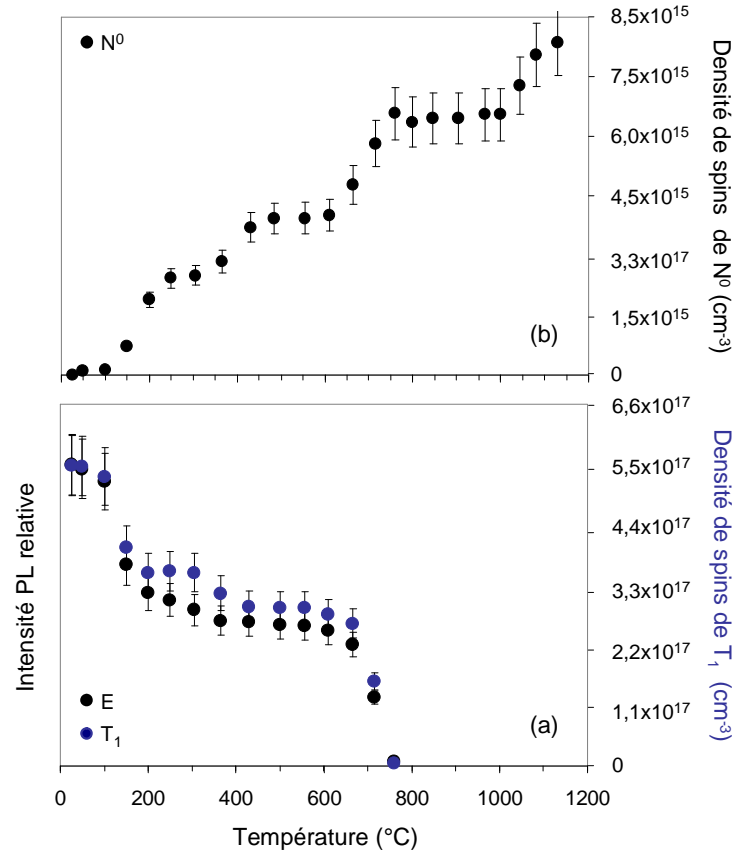


FIG. 5.7 – (a) Evolution comparée du signal RPE (T_1) et LTPL (E) de la monolacune de silicium avec la température de recuit. (b) Restauration du signal de l'azote donneur avec la température de recuit.

signature d'un défaut unique. Leur coexistence résulte vraisemblablement de l'effet Jahn-Teller dont on sait qu'il est responsable d'une distortion localisée du réseau pouvant induire différentes configurations géométriques pour un seul et même défaut [107, 156].

La valeur de 1,4 eV associée à la raie α a été obtenue après extrapolation des points expérimentaux car l'intensité de son signal est encore importante après un recuit de l'échantillon à 1150 °C. Il serait donc nécessaire de poursuivre la présente expérience à plus hautes températures pour déterminer précisément la température d'annihilation du défaut ponctuel lié à cette ZPL.

Les trois étapes de recuit caractéristiques de la monolacune de silicium observées après une irradiation électronique à 1 MeV [118], ont été mises en évidence dans cet échantillon. Au moyen de l'Eq. (1.15), nous avons estimé à $(1,23 \pm 0,1)$ eV l'énergie d'activation imputée au premier stade² à 150 °C. Cette valeur est tout à fait voisine de celle obtenue par Weber *et al.* [254] après recuits de plusieurs échantillons irradiés dans la région des cascades par différentes espèces d'ions telles que H^+ , Al^+ et Au^+ . Ces auteurs ont effectivement mis en évidence un stade de guérison majeur, à 100 °C environ, des sous-réseaux Si et C. Tandis que la seconde étape de recuit à 350 °C est trop peu significative pour pouvoir calculer l'énergie d'activation du mécanisme associé, celle de la troisième et dernière étape impliquant l'annihilation de ce défaut à 750 °C peut-être convenablement estimée à $(2,3 \pm 0,2)$ eV. Cette valeur est très voisine de celle calculée [120] pour

²En raison du faible nombre de points expérimentaux, cette valeur a été obtenue sur la base d'une cinétique de recuit d'ordre I. En toute rigueur, nous aurions dû considérer une réaction du second ordre car le premier stade de recuit de la monolacune de silicium est un processus impliquant deux espèces de défauts.

la transformation de V_{Si}^- en le défaut $V_C C_{Si}^0$ (Tab. 1.8).

Cette paire lacune-antisite est nécessairement diamagnétique puisque aucun signal RPE n'est détecté au-delà de la température de recuit de la monolacune de silicium. Des expériences de résonance de spin utilisant l'absorption différentielle entre deux pulsations rotatoires sous champ magnétique (MCDA) ont récemment permis à Lingner *et al.* [183] d'identifier un état excité de spin $S=1$ de ce défaut dans le 6H-SiC de type n irradié avec des neutrons. Des calculs théoriques récents ont toutefois montré que ce triplet d'état est imputable au complexe $V_C C_{Si}^{2+}$, lequel n'est effectivement pas paramagnétique dans son niveau fondamental.

Notons que la température seuil à partir de laquelle le signal D_1 augmente en intensité (Fig. 5.6) coïncide avec celle requise pour la formation de $V_C C_{Si}^0$. Rauls *et al.* [259] ont ainsi proposé que ce défaut puisse être associé avec ce signal de luminescence. Nonobstant, les calculs récents de DFT effectués par Eberlein *et al.* [171] ont formellement démontré que la paire lacune-antisite n'est pas suffisamment stable à haute température pour expliquer la persistance de D_1 jusqu'à 1600 °C environ [267].

En étudiant enfin l'évolution du signal RPE de l'azote donneur avec la température de recuit, nous avons constaté que la restauration en porteurs libres est bien corrélée avec la disparition des monolacunes de silicium. Cette observation confirme le rôle essentiel joué par ce défaut dans la compensation électrique du 3C-SiC de type n (Fig. 4.20). Cependant, à la différence des résultats obtenus par Itoh *et al.* [243] dans une couche mince irradiée avec des électrons de 1 MeV, la concentration initiale en azote neutre n'est pas totalement recouverte à 750 °C. Elle augmente de nouveau à partir de 1000 °C pour atteindre 95 % de sa valeur originelle (Fig. 3.6). Un autre accepteur semble donc participer à la compensation. Il pourrait vraisemblablement s'agir de la bilacune, détectée en forte concentration dans cet échantillon [153] car des études portant sur l'évolution des signaux RPE P6/P7 [183] ont montré que le stade de recuit de $V_{Si} V_C^0$ s'étend entre 1000 et 1400 °C environ, c'est-à-dire dans la gamme de température correspondant exactement au dernier stade de restauration de l'azote neutre.

5.3.5 Conclusion

Des recuits isochrones dans le domaine des hautes températures ont été entrepris dans un monocristal irradié avec des protons de 12 MeV. Nous avons observé en photoluminescence que les défauts ponctuels générés dans la région des traces latentes ont une grande stabilité thermique. Une majeure partie s'annihile ainsi entre 750 et 1150 °C tandis que le défaut associé à la raie 0-phonon α est encore détecté à plus haute température. Le cas du centre D_1 est particulièrement problématique pour une utilisation de SiC dans les domaines de la microélectronique et de l'électronucléaire. En effet, sa concentration augmente de façon significative à partir de 800 °C tandis que la littérature rapporte la persistance de son signal jusqu'à 1600 °C environ [267].

Nous avons également suivi l'évolution, avec la température, de la monolacune de silicium par des mesures conjointes de RPE et de LTPL. Les trois stades de recuit caractéristiques de ce défaut ont été mis en évidence à 150, 300 et 750 °C. L'énergie d'activation du processus associé à la disparition complète de V_{Si}^- dans le matériau a été estimée à $(2,3 \pm 0,2)$ eV. Cette valeur est tout à fait compatible avec l'hypothèse d'une transformation de la monolacune de silicium négative en un complexe lacune-antisite $V_C C_{Si}$ dans son état de charge neutre, pour lequel a été prédite une barrière d'activation de 2,5 eV dans les matériaux de type n ou compensés [120]. En enregistrant simultanément le signal RPE de l'azote donneur, nous avons constaté une très bonne corrélation entre la restauration de cette impureté et la diminution de la concentration en monolacunes de silicium. Ceci confirme le rôle essentiel joué par V_{Si}^- dans la compensation du 3C-SiC dopé avec des impuretés donneuses. Néanmoins, contrairement à ce que rapporte la littérature dans le cas d'une irradiation électronique, la population en porteurs libres n'est pas totalement recouverte à 750 °C. Elle atteint cependant 95 % de sa valeur originelle après un palier de restauration supplémentaire détecté entre 1000 et 1400 °C. Ce résultat indique qu'un défaut supplémentaire, introduit lors d'une irradiation à forte fluence avec des protons de 12 MeV, participe à la compensation du matériau. Il pourrait s'agir de la bilacune $V_{Si} V_C$ neutre détectée en SAP dans cet échantillon [153].

5.4 Evolution du signal T_X en fonction de la température de recuit

5.4.1 Introduction

Les mesures de résonance paramagnétique électronique entreprises en fin de chapitre précédent ont révélé un nouveau signal, noté arbitrairement T_X , dans nos monocristaux HOYA irradiés avec des électrons de 1 MeV. Il est la signature d'un défaut intrinsèque en site silicium, dans un état excité de spin $S=1$ de durée de vie longue. Parmi les candidats potentiels, nous avons privilégié l'hypothèse d'un auto-interstitiel tel que $C_{spSi[100]}$, $Si_{sp[110]}$ ou encore $(Si_{sp})_2$.

Puisque le recours à des techniques plus résolitives et complémentaires à la résonance paramagnétique électronique *classique* en onde continue comme la RPE pulsée, l'ENDOR ou l'ODMR, n'a pu être envisagé dans le temps imparti pour la réalisation de cette thèse, nous proposons d'étudier la cinétique de recuit du défaut associé au centre T_X . Une telle expérience devrait nous permettre d'explicitier sa nature ou, pour le moins, de statuer sur la proposition d'un interstitiel isolé selon la température à laquelle le signal RPE disparaît. Une hiérarchie de la stabilité des défauts dans SiC a, en effet, été proposée par différents auteurs [120, 238, 241, 268] de sorte que disparaissent successivement les interstitiels, les di-interstitiels de carbone, les monolacunes de silicium, les bilacunes carbone-silicium puis les monolacunes de carbone.

5.4.2 Détails expérimentaux

Les recuits isochrones du monocristal *H1e980k300K2F* sont réalisés dans un four tubulaire en quartz sous flux d'argon. Le protocole expérimental retenu est similaire à celui de l'expérience précédente (Fig. 5.5).

Entre chaque recuit, l'échantillon est analysé en RPE au moyen du spectromètre BRUKER ESP 300e du LSI. Les spectres de l'azote neutre, de T_X et de T_1 sont enregistrés aux températures respectives de 30, 100 et 300 K. L'illumination est assurée par un laser NdYVO₃ doublé en fréquence à 530 nm. L'éclairement du monocristal est fixé à 1 W.cm⁻² tout au long de l'expérience.

5.4.3 Résultats

Nous reportons, en Fig. 5.8, les rapports d'intensité $I(T)/I_0$ associés aux signaux T_1 , T_X et à celui de l'azote neutre pour lesquels $I(T)$ représente l'intensité mesurée après recuit isochrone à la température T et I_0 , celle déterminée dans l'échantillon brut de croissance pour N⁰ et immédiatement après l'irradiation pour les centres T_1 et T_X .

Nous constatons que le recuit de T_X procède en deux étapes. Tandis qu'un premier stade s'étendant entre 100 et 250 °C environ implique la diminution de 35 % de son intensité, le second entraîne la disparition complète de son signal dès 350 °C. La Fig. 5.8_a nous enseigne que cette cinétique de recuit est qualitativement comparable avec celle de T_1 . Conformément à ce que nous avons observé dans le cas d'une irradiation avec des protons de 12 MeV (Fig. 5.7), la concentration en monolacunes de silicium s'abaisse tout d'abord de 30 % autour de 200 °C, puis à nouveau de 15 % vers 350 °C. La restauration de l'azote neutre est, quant à elle, parfaitement corrélée avec la disparition du signal T_1 (Fig. 5.8_b). En effet, 30 % puis 40 % de la concentration initiale en porteurs libres est recouvrée après un recuit à 250 et 350 °C. Il semble donc que T_X ne joue aucun rôle dans la compensation de notre échantillon de 3C-SiC. D'autre part, un ajustement des points expérimentaux par une courbe sigmoïde tracée sur la base d'une cinétique de recuit d'ordre I (Eq. 1.15) permet d'estimer à $(1,37 \pm 0,15)$ eV l'énergie d'activation du processus impliquant la disparition de ce centre RPE révélé sous illumination.

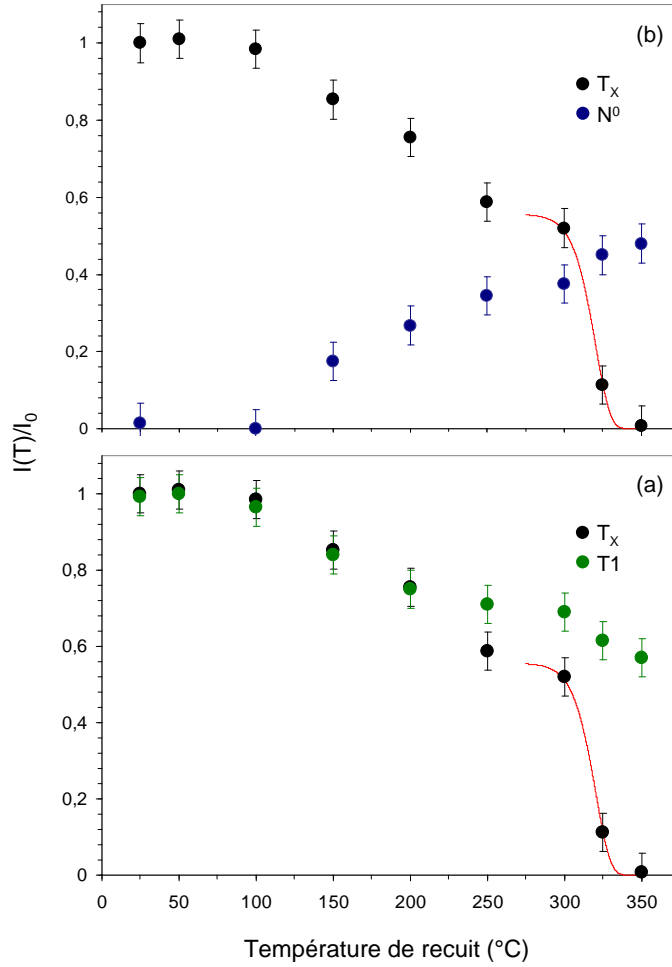


FIG. 5.8 – Evolution des rapports d'intensité $I(T)/I_0$ associés aux signaux T_1 (cercles verts) et T_X (cercles noirs), acquis à 300 et 100 K, ainsi qu'à N^0 (cercles bleus), enregistré à 30 K, avec la température de recuit. La courbe sigmoïde tracée en rouge, sur la base de l'Eq. 1.15, représente le meilleur ajustement des points expérimentaux.

5.4.4 Discussion

Au cours de cette expérience, nous avons distinctement observé la correspondance entre les étapes de recuit du signal T_X avec celles du centre T_1 en-dessous de 350 °C. Aussi est-il désormais acquis dans le 3C-SiC dopé n [120] que les deux premiers stades de recuit de la monolacune de silicium sont la conséquence, pour le premier, de la recombinaison des paires de Frenkel proches et pour le second, de la recombinaison des paires de Frenkel à large séparation limitée par la diffusion des interstitiels. La corrélation entre nos résultats expérimentaux et ceux des simulations théoriques [116, 120] permet donc, à priori, de prioriser l'hypothèse du modèle $Si_{sp[110]}$ pour une attribution au centre T_X . Pour tenter de le confirmer, discutons plus avant des mécanismes impliqués dans la recombinaison des paires de Frenkel induites par une irradiation électronique à 1 MeV.

Si l'énergie d'irradiation conditionne le nombre d'atomes de carbone et de silicium déplacés hors de leur site cristallin, elle détermine également la distance moyenne des paires lacune-interstitiel. Comme il a été montré par Bardeleben *et al.* dans le 6H-SiC [132], une irradiation avec des électrons de faible énergie (environ 100 keV) implique la création de paires de Frenkel dans le sous-réseau carbone. A plus haute énergie (environ 300 keV), les lacunes et les interstitiels de carbone sont

suffisamment distants pour ne plus interagir mutuellement tandis que les atomes de silicium, du fait de leur plus forte masse, forment toujours des paires de Frenkel. C'est seulement dans la gamme du MeV, nous concernant ici directement que les lacunes et les interstitiels de silicium sont séparés spatialement. S'ils sont suffisamment distants, ces défauts doivent nécessairement se rapprocher pour pouvoir se recombinaison. Aussi, les différentes études entreprises en liaisons fortes SCC-DFTB [115] et en DFT-LDA [116] prédisent une meilleure mobilité des interstitiels par rapport aux défauts monolacunaires. Si les interstitiels de carbone tels que $C_{spSi[100]}$ (Fig. 5.4) diffusent à basse température [116] et participent très vraisemblablement au premier stade de recuit du SiC entre 150 et 300 K [253, 254, 269, 270], les interstitiels de silicium migrent quant à eux plus difficilement et requièrent donc une température plus élevée pour activer leur diffusion. La barrière de migration de $Si_{sp[110]}$ est ainsi estimée à 1,4 eV ce qui correspond tout à fait à l'énergie d'activation du mécanisme limitant responsable de la disparition du centre T_X .

Le déplacement de cet d'interstitiel de silicium fait intervenir un processus de *kick-out* [116], c'est-à-dire qu'un des atomes de silicium du *dumbbell* saute vers le site Si adjacent et déplace l'atome de silicium dans la direction [110] correspondante pour former un nouvel interstitiel (Fig. 5.9). Aussi, lors de sa diffusion, $Si_{sp[110]}$ est susceptible d'être capté par le champ d'attraction d'une lacune pour former une paire de Frenkel. Cette dernière devrait alors se recombinaison spontanément car l'énergie d'activation attribuée à ce mécanisme est nettement inférieure à la barrière de migration de l'interstitiel isolé [120]. L'hypothèse du défaut $Si_{sp[110]}$ permet donc d'expliquer, d'une part, le second stade de recuit des monolacunaires de silicium limitée par la diffusion des interstitiels et d'autre part, la disparition de ces derniers à partir de 350 °C. $Si_{sp[110]}$, diffusant dans le réseau cristallin, est effectivement susceptible d'être impliqué dans d'autres processus réactionnels aboutissant rapidement à sa disparition complète dans le matériau.

Discutons, à présent, du premier stade de recuit du centre T_X dont on suppose qu'il correspond à la recombinaison des paires de Frenkel proches impliquant $Si_{sp[110]}$. Dans ce cas, les simulations entreprises dans le sous-réseau silicium [255] aboutissent à des barrières de recombinaison comprises entre 0,24 et 1,6 eV, d'autant plus importantes que la distance entre la lacune et l'interstitiel est grande. Les hauteurs des barrières de recombinaison des paires de Frenkel proches sont donc très dispersées selon que la distance entre la lacune et son interstitiel est plus ou moins grande. Ceci peut justifier le fait que la première étape de recuit du centre T_X , parfaitement corrélée de surcroît avec celle de la monolacune de silicium, s'étende dans une gamme de température relativement importante. Au final, nous constatons donc que le modèle $Si_{sp[110]}$ peut expliquer, de façon convaincante, la cinétique globale de recuit du centre T_X .

L'hypothèse du défaut $C_{spSi[100]}$ peut être, quant à elle, raisonnablement exclue. L'énergie de migration de cet interstitiel étant très faible (Tab. 1.9), l'annihilation des paires de Frenkel $V_C - C_{spSi[100]}$ est essentiellement conditionnée par leur énergie de recombinaison. Les calculs *ab initio* SCC-DFTB (Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding) réalisés par Rauls [115] associent une énergie comprise entre 0,15 et 0,34 eV à la recombinaison d'un interstitiel avec une lacune située en second voisin tandis qu'elle atteint 0,98 eV pour une lacune plus éloignée [255]. L'énergie augmente ainsi à mesure que le défaut monolacunaire est davantage distant de son interstitiel. Le modèle de $C_{spSi[100]}$ ne peut donc expliquer l'existence des deux stades de recuit bien distincts du centre T_X ainsi que la disparition rapide de ce dernier à 350 °C.

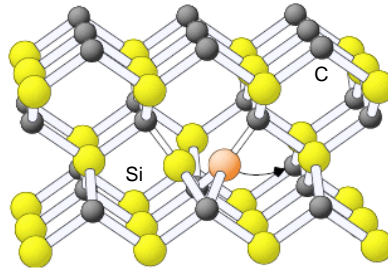


FIG. 5.9 – Migration de l'interstitiel $Si_{sp[110]}$ par sauts entre les sites de silicium adjacents [116].

Au final, le centre RPE T_X détecté sous éclaircissement serait donc imputable à un état excité de l'interstitiel isolé $Si_{sp[110]}$. Puisque l'état de charge neutre de ce défaut prévaut dans les matériaux dopés n ou compensés [116] (Fig. 4.29), nous proposons qu'il puisse d'agir de l'état de charge une fois positif de spin $S=1$.

5.4.5 Conclusion

Nous avons constaté que la cinétique de recuit du défaut associé à T_X procède en deux étapes à 150 et 350 °C correspondant aux deux premiers stades de recuit de la monolacune de silicium dont la théorie prévoit qu'ils soient imputables à la recombinaison des paires de Frenkel. Nous avons alors priorisé l'hypothèse de l'interstitiel isolé $Si_{sp[110]}^+$ pour une attribution à ce nouveau signal RPE détecté dans des monocristaux irradiés avec des électrons de 1 MeV.

Pour confirmer cette proposition, il est nécessaire d'employer d'autres techniques expérimentales davantage résolutive que la RPE ou encore de procéder au calcul des tenseurs d'interaction hyperfines ou de la structure électronique des interstitiels de silicium dans le 3C-SiC.

5.5 Recuit de D_1 après irradiation en-dessous du seuil de déplacement dans le sous-réseau silicium

5.5.1 Introduction

Le centre D_1 est un défaut prototypique dans le carbure de silicium [271]. Les observations menées dans le cadre de cette thèse, supportées et complétées par l'abondance des références bibliographiques, nous renseignent qu'il est la signature d'un défaut natif introduit, dans le 3C comme dans les structures hexagonales [164, 166], durant la phase de croissance CVD, HTVCVD [164] ou encore MBE [165]. Il semblerait, en revanche, que la technique LPE, dont l'une des spécificités importantes est de permettre la synthèse de SiC dès 1100 °C, soit environ 300 °C en-dessous de la température requise pour un dépôt chimique en phase vapeur, permette de limiter sa production. La relative insensibilité du défaut D_1 au taux de dopage et aux écarts à la stoechiométrie [113, 272] suggère que les hautes températures soient nécessaires pour activer sa production. Il est, en effet, généralement détecté en plus forte concentration dans les polytypes 4H et 6H que dans la phase cubique, élaborée à plus basse température [43].

Nombre de candidats potentiels ont été proposés pour expliquer la nature du centre D_1 . Citons, pour exemple, la suggestion du complexe $V_{Si}V_C$ faite par Choyke [170] ou encore celle de la paire lacune-antisite $V_{Si}N_C$ avancée par Vainer *et al.* [126]. Le bien-fondé de ces propositions semble toutefois amoindrie au vu des résultats obtenus au cours de ce travail. Nous avons effectivement mis en exergue le fait que la SAP ne détecte pas le signal de la bilacune dans l'un de nos monocristaux bruts de croissance [153] tandis que le spectre de D_1 est formellement identifié en LTPL. Par ailleurs, la récente attribution à la bilacune neutre des signaux P6/P7 [143], observés après une irradiation électronique dans 4H et 6H-SiC, est incompatible avec la persistance du centre D_1 jusqu'à des températures voisines de 1600 °C [156]. L'observation de ce dernier dans des matériaux dopés n ou p indique, par ailleurs, qu'il doit être vraisemblablement imputable à un défaut intrinsèque à SiC et ne peut donc impliquer l'impureté azote. D'autres hypothèses basées sur des modèles théoriques ont été suggérées. Ainsi, Eberlein *et al.* [121] puis Gali *et al.* [112] proposent la paire d'antisite proche $Si_C C_{Si}$ tandis que le complexe $Si_C (C_{Si})_2$ constitue pour Pinheiro *et al.* [273] un candidat privilégié. Cependant, des travaux récents basés sur des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* [171, 274] stipulent que ces configurations ne sont pas suffisamment stables à haute température. Ainsi, en dépit du nombre conséquent de publications, la nature de D_1 est toujours sujette à controverse.

Eberlein *et al.* [171] avancent, pour leur part, l'hypothèse d'un antisite de silicium isolé dont la production serait catalysée, à haute température, par la dissociation d'agrégats d'interstitiels de silicium. Ces auteurs s'appuient notamment sur les résultats expérimentaux acquis en DLTS par Storasta *et al.* [100, 275] démontrant la présence d'un centre accepteur profond situé à $E_V+0,35$ eV,

c'est-à-dire très près du niveau fondamental du centre D_1 . Le schéma réactionnel prédit pour la formation de Si_C [171] fait initialement intervenir des défauts intrinsèques au sous-réseau carbone tels que V_C et C_i^3 . Pour vérifier la pertinence d'un tel modèle, nous proposons d'irradier un monocristal légèrement en-dessous du seuil de déplacement dans le sous-réseau silicium. Après un recuit à 1150 °C, température maximale accessible par notre four de recuit, nous pourrions constater si la concentration du centre D_1 s'est effectivement accrue de façon significative.

5.5.2 Détails expérimentaux

Nous avons montré que la plus basse énergie accessible par l'accélérateur Van de Graaff du LSI génère des monolacunes de silicium. Cependant, les calculs de pertes d'énergie fournis par la simulation PENELOPE, nous enseignent que des électrons de 425 keV ayant parcouru 140 μm dans SiC sont suffisamment ralentis pour ne plus induire de défauts monolacunaires dans le sous-réseau Si (Fig. 5.10). Au-delà de cette épaisseur, l'énergie moyenne estimée des particules incidentes devient effectivement inférieure à 210 keV et ne vaut plus que 190 keV après la traversée de 160 μm de matière. L'analyse de la face arrière d'un échantillon irradié avec des électrons de 425 keV devrait ainsi nous permettre de sonder une épaisseur de matériau vierge de monolacunes de silicium mais au sein de laquelle, toutefois, les défauts du sous-réseau carbone participant au schéma réactionnel menant à la formation du centre D_1 [171] sont générés.

Le monocristal portant l'intitulé *H1e425k300K* est donc irradié dans l'enceinte CIRANO, face épitaxiée et le long de l'axe cristallographique [100], avec des électrons de 425 keV à la fluence $1,25 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Il est ensuite recuit sous atmosphère neutre d'argon pendant 20 mn, à 1100 °C, dans le four tubulaire en quartz du LSI puis ramené promptement à la température ambiante. Le signal de photoluminescence de cet échantillon est enregistré à 10 K avant et après irradiation ainsi que postérieurement au recuit. La source d'excitation utilisée est le laser Ti :Sa doublé en fréquence à 400 nm.

5.5.3 Résultats et discussion

Les résultats acquis au cours de cette expérience sont consignés en Fig. 5.11. Si l'on compare, tout d'abord, les spectres de photoluminescence (a) et (b) enregistrés respectivement, avant et après la phase d'endommagement, nous constatons qu'une irradiation avec des électrons de 210 keV, en moyenne, n'a qu'une incidence négligeable sur le signal de *H1e425k300K*. Tandis que l'intensité du centre D_1 n'a sensiblement pas varié, nous discernons cependant l'apparition de la ZPL E lorsque notre détecteur est réglé à son maximum de sensibilité. L'influence d'un recuit à 1100 °C (Fig. 5.11_c) est significative, au contraire, puisqu'il implique une augmentation conséquente de l'intensité de D_1 et de ses répliques vibrationnelles. Le signal de la monolacune de silicium a quant à lui totalement disparu conformément à nos précédentes observations.

Ainsi, la haute température catalyse la production du centre D_1 dans un échantillon irradié en-dessous du seuil de déplacement dans le sous-réseau Si. Bien que la raie E ait été détectée après l'irradiation, sa très faible intensité relative permet d'exclure raisonnablement un quelconque concours de la monolacune de silicium dans le mécanisme de création de D_1 . Nous savons, par ailleurs, que V_{Si} se transforme préférentiellement en un complexe $V_{Si}C_{Si}$ dans les matériaux de type n ou compensés [120].

Dans l'épaisseur de matériau sondée, des antisites et des interstitiels de carbone mais également des interstitiels et des antisites de silicium isolés ou associés par paires sont produits [121]. La migration des interstitiels de carbone pendant la phase d'irradiation, activée dès la température ambiante (Tab. 1.9), peut effectivement générer des interstitiels de silicium et des paires d'antisites telles que $Si_C C_{Si}$. Pour ce qui concerne cette dernière espèce de défauts, le schéma réactionnel suggéré par Eberlein *et al.* [121] considère tout d'abord qu'un interstitiel de carbone mobile dans le réseau forme une configuration d'interstitiel dissocié où il partage, alternativement, un site cristallin avec un atome de C et un atome de Si. Dans ce dernier cas, il existe une probabilité

³Au cours de cette expérience, on note ainsi les interstitiels pour indifférencier les espèces susceptibles d'être formées.

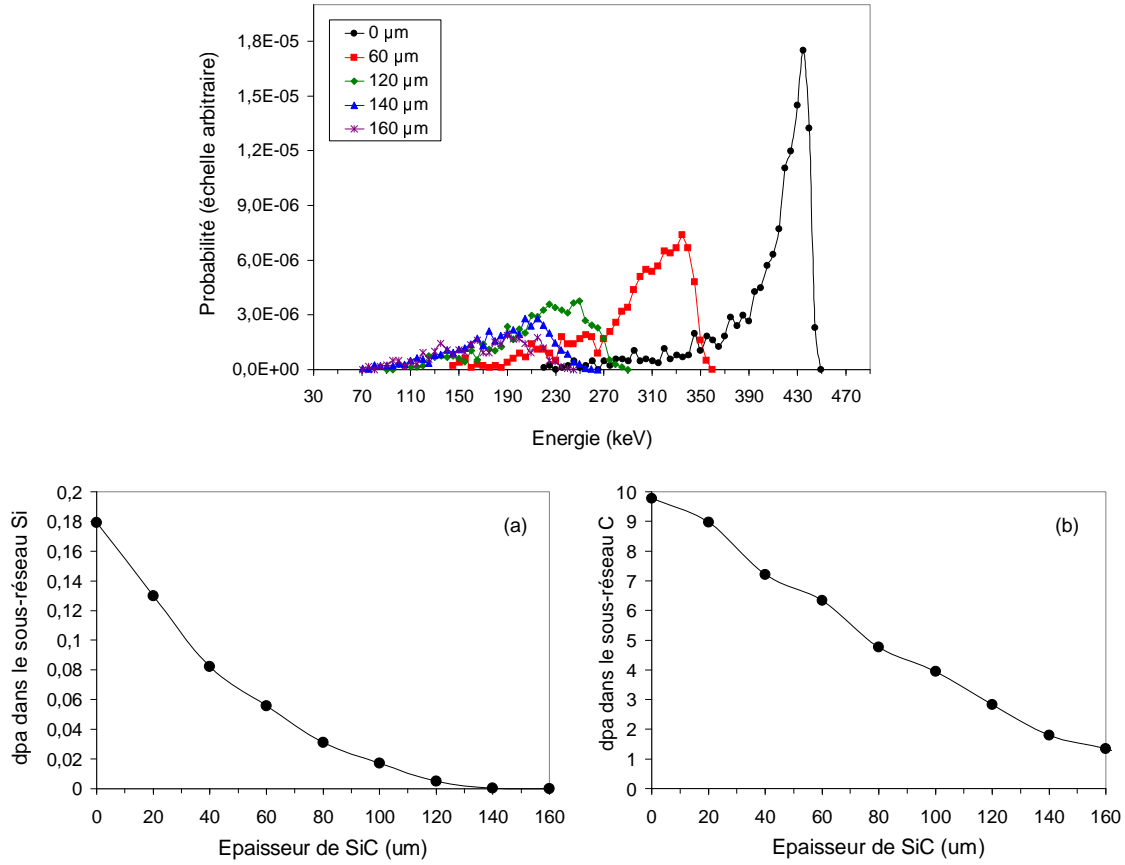


FIG. 5.10 – (bas) Nombre de déplacements dans (a) le sous-réseau Si ($E_d(\text{Si})=25$ eV) et dans (b) le sous-réseau C ($E_d(\text{C})=20$ eV) en fonction de l'épaisseur de SiC traversée pour des électrons d'énergie initiale valant 425 keV. (haut) Dispersion en énergie des électrons en fonction de la profondeur de SiC traversée.

non négligeable que C_i puisse éjecter un silicium de sorte à générer un antisite de carbone C_{Si} . L'interstitiel de Si expulsé de son site pourrait alors former un antisite de silicium Si_C lorsque Si_i , résidant en un site carbone en tant qu'interstitiel dissocié, éjecte un interstitiel de carbone laissant alors un antisite de silicium Si_C . Les produits finaux de cette réaction sont donc une paire d'antisite $Si_C C_{Si}$ avec l'interstitiel de carbone originel.

Un travail théorique récent de DM *ab initio* [274] démontre que la stabilité thermique de $Si_C C_{Si}$ n'est pas suffisante pour expliquer la persistance de D_1 à très haute température. De fait, parmi la population des défauts générés à basse énergie, Si_C devient un candidat privilégié. Cette assignation est consistante avec la symétrie du centre D_1 déduite des mesures de spectroscopie Zeeman dans le 3C-SiC [276]. Par ailleurs, les derniers calculs *ab initio* publiés par Bockstedte *et al.* [120] situent à $E_V+0,37$ eV le niveau d'ionisation ($-/0$) de l'antisite de silicium (Tab. 1.7). Cette position est très voisine du niveau fondamental de D_1 déterminée au chapitre précédent. Storasta *et al.* [100] ont, pour leur part, identifié un centre accepteur profond, labellisé $HS1$, localisé à 0,35 eV au-dessus du maximum de la bande de valence. Sa concentration relativement importante dans les matériaux bruts de croissance suggère qu'il soit associé à un défaut dont l'énergie de formation est tout à fait modeste. Les auteurs ont enfin souligné des similitudes entre sa cinétique de recuit et celle du centre D_1 .

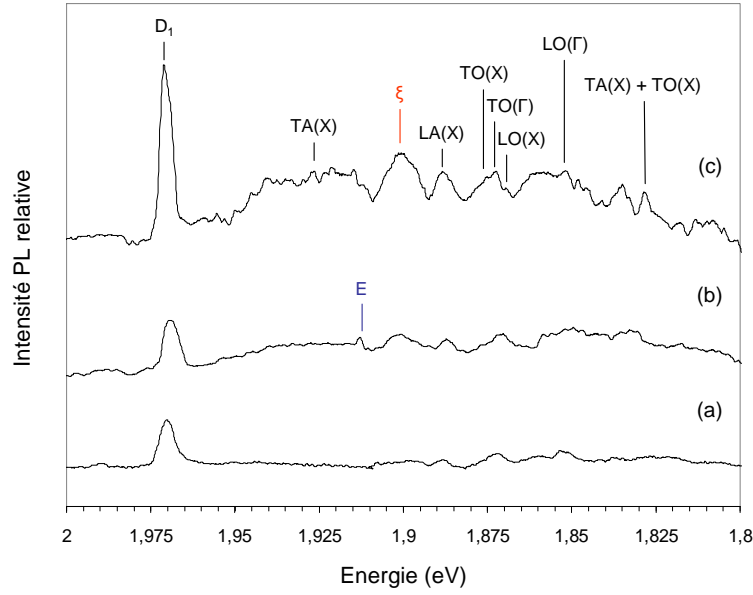
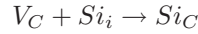


FIG. 5.11 – Spectres de photoluminescence, enregistrés à 10 K, (a) avant irradiation, (b) après irradiation en-dessous du seuil de déplacement dans le sous-réseau Si et (c) après recuit à 1100 °C. Le symbole ξ représente le mode résonnant associé au centre D_1 [156] de l'échantillon $H1e425k300K$.

Pour résumer, l'antisite de silicium, potentiellement responsable du centre D_1 , n'est pas formé directement à basse température après irradiation avec des électrons d'énergie inférieure au seuil de déplacement de Si mais sa production pourrait être catalysée durant la phase de recuit par l'association entre une lacune de carbone et un interstitiel de silicium conformément à la réaction suivante [171] :



Ceci impose néanmoins que V_C et Si_i puissent coexister à haute température. Aussi, avec des barrières de migration estimées à 4,1 et 5,2 eV pour les états de charge + et ++, la monolacune de carbone est peu mobile et s'annihile vraisemblablement à haute température. Des mesures de RPE sous éclairage entreprises par Zolnai [181] ont effectivement mis en évidence la migration de V_C^+ à partir de 1100 °C bien que son signal soit encore détecté jusqu'à 1600 °C environ. La présence de l'auto-interstitiel isolé peut, quant à elle, raisonnablement s'expliquer par la dissociation d'agréats de silicium tel que suggéré par Eberlein *et al.* [171].

5.5.4 Conclusion

Nous avons étudié l'incidence d'un recuit à haute température sur l'évolution du signal de photoluminescence du centre D_1 dans un échantillon irradié avec des électrons suffisamment peu énergétiques pour n'induire aucun déplacement dans le sous-réseau silicium. En constatant l'augmentation significative de son intensité, nous avons accrédité l'hypothèse formulée par Eberlein *et al.* [171] d'un antisite de silicium isolé généré à haute température par l'association de défauts impliquant, à l'origine, le sous-réseau carbone. Par ailleurs, les résultats obtenus au cours de cette expérience permettent, à présent, d'exclure formellement toute implication de la monolacune de silicium dans le centre D_1 .

5.6 Conclusion du chapitre V

Les mesures de photoluminescence et de résonance paramagnétique électronique ont permis d'étudier le recuit de nos monocristaux HOYA irradiés dans des différentes conditions expérimentales. Nous avons ainsi montré qu'il existe un stade de guérison important entre 200 et 245 K environ consistant en une augmentation de l'intensité du spectre de photoluminescence d'un échantillon irradié à 10 K avec des électrons de 1 MeV. Ce phénomène pourrait vraisemblablement impliquer la migration de certaines configurations d'interstitiels du sous-réseau carbone mobiles dans cette gamme de température. Le domaine des hautes températures a ensuite été étudié dans un monocristal irradié à 300 K avec des protons de 12 MeV dans la région des traces latentes. Nous avons ainsi constaté que les défauts ponctuels identifiés en photoluminescence sont très stables thermiquement puisque leur température d'annihilation est supérieure ou égale à 750 °C. Nous avons déterminé, pour chacun, l'énergie d'activation du mécanisme limitant responsable de leur annihilation. Des mesures conjointes de RPE ont confirmé le rôle essentiel de la monolacune de silicium dans la compensation électrique du 3C-SiC dopé avec une impureté donneuse. Il semble néanmoins qu'un défaut introduit pendant la phase d'endommagement, possiblement la bilacune $V_{Si}V_C$, participe également à la compensation électrique du matériau. L'analyse de la cinétique de recuit du défaut associé au centre RPE T_X révélé sous photoexcitation a montré qu'il s'agit de l'interstitiel dissocié $Si_{sp[110]}^+$ dans son état excité de durée de vie longue de spin $S=1$. Nous avons enfin montré qu'une irradiation en-dessous de l'énergie seuil de déplacement du silicium suivie d'un recuit thermique à haute température génère une concentration importante de défaut D_1 . Ce résultat suggère que le défaut associé ne peut impliquer la monolacune de silicium, d'une part, et conforte l'hypothèse d'un antisite de silicium isolé. Ce modèle est consistant avec de nombreux résultats expérimentaux et théoriques de sorte qu'il constitue aujourd'hui l'hypothèse privilégiée pour une attribution du centre D_1 .

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, nous avons apporté une modeste contribution à l'étude des effets d'irradiation dans la structure cristallographique cubique du carbure de silicium. Des monocristaux irradiés dans diverses conditions opératoires avec différents types de particules telles que des protons de 12 MeV, des ions carbone de 132 MeV et principalement, des électrons dont l'énergie fut comprise dans la gamme du MeV, ont été caractérisés par spectroscopie de photoluminescence à basse température et par résonance paramagnétique électronique. L'association de ces deux techniques expérimentales devaient ainsi nous permettre d'analyser, conjointement, les propriétés optiques et magnétiques des défauts ponctuels dans le 3C-SiC. Nous avons, par ailleurs, étudié la stabilité thermique de ces derniers en vue d'une application du carbure de silicium dans le domaine de la microélectronique ou au sein des réacteurs électronucléaires de type VHTR dont la température nominale de fonctionnement devrait être comprise entre 1000 et 1200 °C.

Le préambule à cette étude a consisté en la préparation de nos deux dispositifs de mesures. Nous avons tout d'abord conçu un banc optique de LTPL puis apporté les développements technologiques nécessaires à la réalisation d'expériences *in situ* en bout d'une des deux lignes de faisceau de l'accélérateur Van de Graaff d'électrons du Laboratoire des Solides Irradiés. Nous avons ensuite adjoint au spectromètre RPE de notre laboratoire, un appareillage muni d'un laser ou au besoin, d'une lampe de forte puissance dont on peut faire varier la longueur d'onde, afin d'entreprendre des mesures sous éclairage.

Dans le but de sélectionner les meilleurs matériaux en termes de qualité structurale et de pureté cristalline mais aussi pour pouvoir distinguer, par la suite, les défauts natifs de ceux induits par irradiation, différentes couches monocristallines de 3C-SiC élaborées par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur, avec un dopage de type *n* à l'azote, ont été caractérisées. Néanmoins, au-delà d'une simple analyse préliminaire, nous avons étudié l'influence d'un polissage, réalisé par la société NOVASiC, sur l'état de surface de quelques échantillons témoins. Il a ainsi été démontré qu'un procédé simplement mécanique induit une densité importante de défauts structuraux tandis qu'un polissage mécano-chimique permet de s'affranchir de ce désagrément. Un seul défaut ponctuel natif, imputable au centre de luminescence D_1 , a cependant été formellement identifié. Nous avons observé que sa concentration est peu affectée par le taux de dopage tandis qu'elle est sensiblement plus importante dans des couches épitaxiées de mauvaise qualité. Par ailleurs, ce défaut prototypique des matériaux synthétisés par CVD, HTCVD ou encore par MBE n'a pas été observé dans une couche monocristalline obtenue par épitaxie en phase liquide (LPE). Il semblerait donc que la température requise par ce procédé d'élaboration, inférieure de 300 °C à celle nécessaire pour un dépôt chimique en phase vapeur, soit suffisamment basse pour circonscrire la production du centre D_1 . La LPE pourrait, par ailleurs, constituer une technique de croissance de choix pour la commercialisation future de certains composants de puissance à base de SiC tels que les thyristors ou les transistors à effet de champ. Nous avons effectivement mis en évidence la forte compensation électrique d'un échantillon de référence annoncé modérément dopé par son fabricant. Toutefois, les résultats obtenus dans ce matériau doivent être considérés avec précaution car les tranches (wafers) synthétisées par le CREAH sont particulièrement inhomogènes et le nombre d'échantillons qu'il nous a été possible de caractériser fut particulièrement restreint.

La photoluminescence a contribué, pour l'essentiel, à la détection des défauts d'irradiation dans nos monocristaux de carbure de silicium. Nous avons observé que la nature des espèces générées est indépendante du projectile incident (e^- , H^+ , C^+). Elles impliquent vraisemblablement des défauts ponctuels primaires et intrinsèques à SiC. Néanmoins, à l'exception de la monolacune de silicium dont l'identification fait désormais l'objet d'un véritable consensus, leur origine n'a pu être clairement explicitée.

En constatant les disparités importantes entre les estimations expérimentales, autant que théoriques, sur les énergies seuil de déplacement dans le 3C-SiC, nous avons proposé un protocole opératoire original pour estimer sa valeur dans le sous-réseau silicium, suivant la direction cristallographique [100]. Notre proposition de 25 eV est cohérente avec les premiers résultats expérimentaux et concorde avec certains calculs théoriques. Néanmoins, sa détermination fut acquise au prix de quelques approximations majeures comme la non-prise en compte de la dispersion angulaire des particules incidentes en fonction de la profondeur de matériau traversée, la contribution du sous-réseau carbone pour les processus de collisions indirectes ou encore l'absorption des échantillons, proportionnelle en première approximation à la quantité de défauts générés.

Nous avons enfin estimé l'énergie seuil de création, à la température ambiante, de l'ensemble des défauts ponctuels identifiés en photoluminescence. Les résultats obtenus ont montré qu'aucun d'entre-eux n'est exclusivement intrinsèque au sous-réseau carbone.

La résonance paramagnétique électronique s'est révélée, pour sa part, être un outil peu adapté à l'étude des effets d'irradiation dans le 3C-SiC dopé avec une impureté donneuse. Quelle que soit la nature des particules incidentes et la fluence administrée jusqu'à la compensation électrique du matériau, un seul centre paramagnétique attribué à la monolacune de silicium de spin $3/2$ dans son état de charge une fois négatif fut effectivement détecté.

En comparant la concentration expérimentale de ce défaut, induit par une irradiation électronique, avec le nombre de déplacements théoriques dans le sous-réseau silicium prédit par les codes de calcul, nous avons confirmé notre estimation de l'énergie seuil. Néanmoins, l'analyse d'échantillons irradiés avec des protons ou des ions carbone a révélé qu'une fraction importante des monolacunes de silicium est impliquée dans des mécanismes de recombinaisons engageant vraisemblablement certaines configurations d'interstitiels mobiles pendant la phase d'endommagement à la température ambiante.

L'essentiel de notre étude en RPE fut consacrée à l'identification d'un nouveau signal, arbitrairement labellisé $T2$, observé en illuminant un monocristal irradié avec des électrons de 1 MeV. Nous avons montré qu'il est la signature d'un défaut en site silicium dans un état excité de spin $S=1$ de durée de vie longue. L'analyse de sa cinétique de recuit a, de plus, permis d'avancer l'hypothèse de l'auto-interstitiel isolé $Si_{sp[110]}^+$. Aussi, pour confirmer la validité d'une telle proposition, le recours à des techniques davantage résolutive que la résonance paramagnétique électronique, comme l'ENDOR ou l'ODMR, est nécessaire. Le calcul des tenseurs d'interaction hyperfines ou de la structure électronique des interstitiels de silicium isolés dans le 3C-SiC serait également riche d'enseignements.

L'étude de l'évolution sous recuit des défauts d'irradiation a constitué la dernière partie de notre travail expérimental. En analysant, tout d'abord, le domaine des basses températures (10-300 K), nous avons mis en évidence une augmentation sensible du spectre de photoluminescence, entre 200 et 245 K environ, d'un échantillon irradié à 10 K avec des électrons de 1 MeV. L'origine de ce phénomène a été attribuée à la migration de certaines configurations d'interstitiels dont la théorie prédit la mobilité à des températures légèrement inférieures à l'ambiante dans le 3C-SiC de type n .

Nous avons ensuite étudié la gamme des hautes températures (300-1150 °C) dans un monocristal irradié avec des protons de 12 MeV, dans la région des traces latentes. Il a été observé que l'ensemble des défauts d'irradiation détecté en photoluminescence est particulièrement stable puisque le premier disparaît à 750 °C tandis que les suivants guérissent au-delà de 1100 °C. En comparant l'évolution, avec le recuit, de la concentration des porteurs libres avec celle des monolacunes de silicium chargées une fois négativement, nous avons confirmé le rôle essentiel joué par ces défauts d'irradiation dans la compensation électrique du 3C-SiC dopé avec une impureté donneuse.

Néanmoins, contrairement au cas d'une irradiation électronique, un centre accepteur supplémentaire est introduit lors d'un endommagement à forte fluence avec des protons de 12 MeV. Nous avons proposé qu'il puisse s'agir de la bilacune $V_{Si}V_C$ dans son état de charge neutre.

La persistance du centre D_1 jusqu'à des températures voisines de 1600 °C peut se révéler problématique pour les applications envisagées du carbure de silicium. Aussi en dépit du foisonnement d'études théoriques et expérimentales publiées ces dernières années, l'origine de ce défaut ponctuel n'a pu être clairement explicitée. Pour contribuer à l'avancée des connaissances, nous avons proposé une expérience d'irradiation électronique en-dessous du seuil de déplacement dans le sous-réseau silicium du 3C-SiC. En constatant l'évolution significative du signal de photoluminescence du centre D_1 après un recuit à 1150 °C, nous avons montré d'une part qu'il ne peut impliquer la monolacune de silicium, invalidant par là même plusieurs propositions suggérées dans la littérature et accrédité d'autre part, l'hypothèse d'un antisite de silicium isolé dont la production serait initiée, à haute température, par l'association de défauts impliquant initialement le sous-réseau carbone.

Annexe A

Principe d'un accélérateur Van de Graaff d'électrons

Un tel accélérateur est dit électrostatique. A l'aide d'un générateur haute tension d'environ 50 kV, le peigne *P1* permet de déposer des charges positives sur la courroie isolante. Celle-ci, entraînée par un moteur, les transporte jusqu'à l'électrode haute tension où elles sont collectées par le peigne *P2*. L'accumulation de charges entraîne une augmentation de la différence de potentiel qui est régulée à la valeur souhaitée en équilibrant le courant injecté avec la somme des courants colonne et faisceau. Un filament chauffant, porté à une tension continue mais ajustable par l'utilisateur, permet d'émettre des électrons qui sont extraits grâce à une électrode d'extraction. Les électrons sont focalisés puis pénètrent dans le tube accélérateur. L'électrode haute tension est reliée à la masse par l'intermédiaire d'une colonne constituée d'une succession de disques isolants et de disques conducteurs reliés à une chaîne de résistances qui assure une répartition régulière de la tension. A l'intérieur de la colonne, se trouve le tube d'accélération constitué d'une succession de tronçons isolants (verre) et métalliques reliés à la chaîne de résistances pour obtenir un champ électrique aussi constant que possible. La valeur maximum de l'énergie est conditionnée par la tension maximum d'accélération qui est limitée par la tension de claquage. Les tensions de claquage augmentent avec la pression de gaz, aussi la machine est à l'intérieur d'un tank pressurisé par un mélange $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ sous une pression de 20 kg.cm^{-2} . On arrive ainsi à une énergie maximale des électrons de 2,5 MeV pour l'accélérateur du Laboratoire des Solides irradiés à l'École Polytechnique. L'énergie minimale est d'environ 250 keV. On peut ainsi faire varier le courant entre quelques nA et $250 \mu\text{A}$.

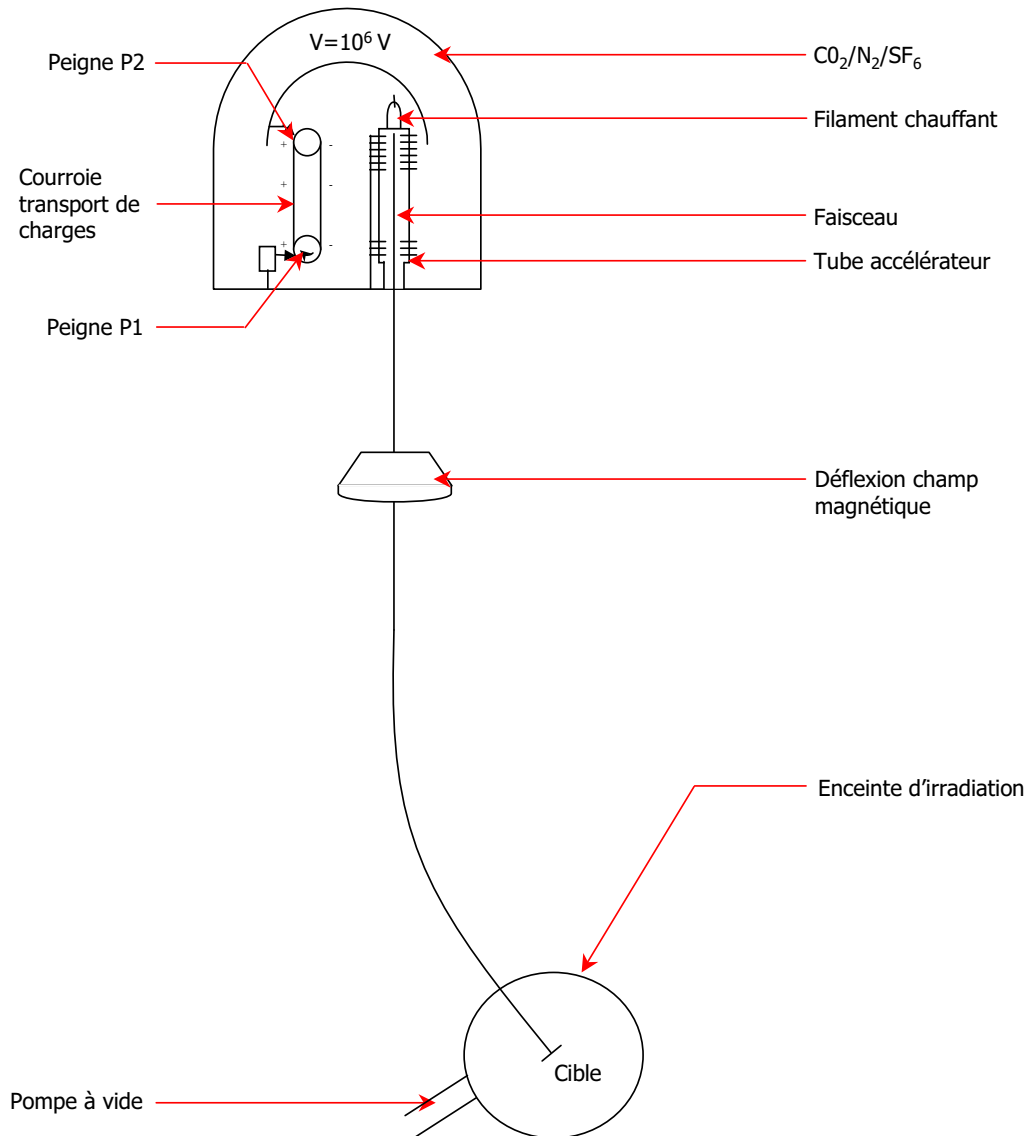


FIG. A.1 – Schéma de principe d'un accélérateur d'électron Van de Graaff.

Annexe B

Logiciels simulant les interactions des particules chargées avec la matière

SRIM

SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) est un logiciel de simulation adapté aux irradiations par des ions d'énergies incidentes comprises entre 0,1 keV et plusieurs GeV. La limite haute résulte du fait que les effets relativistes sont négligés et la limite basse du fait que le code repose sur l'approximation des collisions binaires qui n'est pas adaptée aux faibles vitesses des ions. Dans la présente thèse, ces logiciels sont utilisés pour simuler l'effet des collisions engendrées par les irradiations avec des protons de 12 MeV et des ions carbone de 132 MeV. SRIM permet notamment de déterminer approximativement le parcours des ions dans la matière et la contribution électronique (collisions inélastiques avec les électrons) et nucléaire (collisions élastiques avec les noyaux) à la perte d'énergie des ions incidents. Il considère uniquement la composition et la densité de la cible.

SMOTT et POLY

Ces programmes permettent de déterminer la section efficace de déplacement de chaque atome de la matrice, considérée comme amorphe, en fonction de l'énergie incidente de l'électron et de l'énergie de seuil de déplacement de l'atome considéré. Il prend en compte les collisions primaires mais également les cascades secondaires [277]. Les traitements des chocs primaires, impliquant les électrons incidents, repose sur la section efficace de Mac Kinley-Feshbach [278]. Les mini cascades sont traitées par des lois de collisions simples avec un potentiel interatomique proposé par Lindhard [279]. Ainsi, le nombre de déplacements atomiques résultant des collisions primaires et secondaires peut être déterminé en multipliant cette section efficace par la fluence.

PENELOPE

PENELOPE (PENetration and Energy Loss of Positrons and Electrons) est un logiciel dédié aux interactions électrons-matière et basé sur la méthode de Monte-Carlo. Il tient compte, à une énergie incidente donnée, des collisions élastiques avec les noyaux, inélastiques avec les électrons et du rayonnement de freinage, tout en considérant le dispositif réel d'irradiation. En effet, plusieurs couches de matériaux différents traversés par les électrons avant qu'ils n'atteignent la cible peuvent être considérées. Pour chacune, la densité et la composition du matériau sont prises en compte.

Parmi les résultats accessibles, ceux qui nous intéressent particulièrement sont la distribution angulaire et la distribution en énergie des électrons après chaque couche. Nous avons de plus *découpé* pour le calcul les cristaux de SiC en plusieurs *tranches* d'épaisseur variable, ce qui nous permet, en combinant ce programme avec un SMOTT et POLY qui calculent la section efficace de déplacement des atomes de la cible en fonction de l'énergie des électrons, de calculer un profil de défaut monolacunaire dans les cristaux. Une méthode de Monte-Carlo est adaptée dans le cas des irradiations avec des électrons car la trajectoire de ces particules est soumise à des fluctuations statistiques. PENELOPE calcule des événements élémentaires : les électrons subissent de manière aléatoire les collisions élastiques et inélastiques. Ce logiciel distingue notamment des événements durs et doux pour lesquels sont respectivement utilisées une méthode de Monte-Carlo ou une description par des lois de transport selon l'importance de la perte d'énergie associée à la collision. Toutes les contributions à la perte d'énergie sont déterminées à partir des expressions valables dans le domaine des hautes vitesses en utilisant ensuite des formules semi-empiriques pour étendre leur validité sur un large domaine d'énergie compris entre 100 eV et plusieurs centaines de MeV [280,281]. La contribution inélastique à la perte d'énergie est calculée selon la formule de Bethe en considérant aussi la correction de densité selon Sternheimer [280,281]. Le potentiel d'ionisation du matériau est établi à partir de la règle d'additivité de Bragg en prenant des valeurs de potentiel d'ionisation pour chaque atome de la cible issues d'une base de données établie à partir de résultats expérimentaux en considérant des composés modèles. Le logiciel considère également les électrons secondaires issus de l'ionisation du matériau pour déterminer la contribution inélastique. La perte d'énergie par rayonnement de freinage est issue de la formule de Bethe-Heitler. La contribution élastique repose sur le principe des collisions binaires en utilisant le modèle de Dirac-Hartree-Fock-Slater pour décrire cette interaction et en considérant des effets d'écran (avec une approche relativiste) et des effets d'échange entre les électrons [282,283].

Annexe C

Nomenclature et inventaire des échantillons utilisés

Afin de normaliser la désignation des échantillons utilisés au cours de cette thèse, nous utilisons la nomenclature suivante :

AABCCCCDDDEE

pour laquelle :

- AA : désigne l'origine de plaquette épitaxiée suivie d'un chiffre éventuel pour la distinguer d'une homologue (H pour HOYA, N pour NOVASiC ou simplement P pour définir le monocristal massif dopé p au bore),
- B : renseigne sur le type de particule utilisée pour l'irradiation (e pour électron, H pour proton et C pour ion carbone),
- CCCC : caractérisé l'énergie des particules incidentes exprimée en keV (k) ou en MeV (M),
- DDDD : désigne la température d'irradiation exprimée en Kelvin (K),
- EE : permet de distinguer les échantillons homologues irradiés dans les mêmes conditions expérimentales selon la fluence administrée, par ordre croissant ($1F$ pour la première fluence, $2F$ pour la seconde fluence, ...).

Le cas des échantillons bruts de croissance est différent. On utilise alors la notation $XX_{as-grown}$ où XX détermine la plaquette épitaxiée analysée (H pour HOYA ou N pour NOVASiC, P pour l'échantillon de type p et enfin LPE pour le monocristal épitaxié en phase liquide).

Intitulé	Caractéristiques		
	$N_D - N_A$ (cm^{-3})	Résistivité ($\Omega.cm$)	Epaisseur (μm)
$H1_{asgrown}$	$8,4 \times 10^{15}$	7,64	157
$H2_{asgrown}$	$1,4 \times 10^{16}$	2,1	175
$H+1_{asgrown}$	$1,5 \times 10^{19}$	0,0076	150
$N_{asgrown}$	$1,5 \times 10^{19}$	0,0076	150
$LPE_{asgrown}$	$\approx 10^{16}$	-	20

TAB. C.1 – Caractéristiques des échantillons bruts de croissance. $N_D - N_A$ caractérise la concentration en porteurs résiduels.

Echantillon	Particules	Irradiation		T irr. (K)	Expérience
		Energie (keV)	Fluence ($\times cm^{-2}$)		
H1e240k20K	e ⁻	240	3×10^{18}	20	Défauts induits par irradiation avec des électrons (LTPL) Influence du type de particules sur la nature des défauts observés (RPE)
Ne425k300K	e ⁻	425	$1,25 \times 10^{18}$	300	Recuit de D_1 après irradiation en-dessous du seuil de déplacement dans le sous-réseau Si
H1e920k20K	e ⁻	920	5×10^{18}	20	Défauts induits par irradiation avec des électrons (LTPL) Influence du type de particules sur la nature des défauts observés (RPE)
H1e980k300K1F	e ⁻	980	2×10^{17}	300	Défauts induits par irradiation avec des électrons (LTPL)
H1e980k300K2F	e ⁻	980	$1,3 \times 10^{18}$	300	Etude du signal de RPE en fonction de la fluence d'électrons Détection et caractérisation d'un nouveau centre de défaut en RPE sous éclaircissement Evolution du signal T2 en fonction de la température de recuit (RPE)
H1e980k10K	e ⁻	980	2×10^{17}	10	Evolution des défauts d'irradiation dans le domaine des basses températures (LTPL)
H1H12M300K1F	H ⁺	12 MeV	$3,86 \times 10^{14}$	300	Défauts induits par irradiation avec des protons et des ions carbone (LTPL) Influence du type de particules sur la nature des défauts observés (RPE)
H1H12M300K2F	H ⁺	12 MeV	$4,41 \times 10^{16}$	300	Défauts induits par irradiation avec des protons et des ions carbone (LTPL) Influence du type de particules sur la nature des défauts observés (RPE) Evolution des défauts d'irradiation dans le domaine des hautes températures (LTPL et RPE)
H1C132M300K	C ⁺	132 MeV	$2,5 \times 10^{14}$	300	Défauts induits par irradiation avec des protons et des ions carbone (LTPL) Influence du type de particules sur la nature des défauts observés (RPE)
Ne275k300K1F	e ⁻	275	$1,9 \times 10^{18}$	300	Détermination de $E_d(Si)$ et estimation de l'énergie seuil de création des défauts d'irradiation
Ne275k300K2F	e ⁻	275	$2,85 \times 10^{18}$	300	"
Ne275k300K3F	e ⁻	275	$3,8 \times 10^{18}$	300	"
Ne275k300K4F	e ⁻	275	$7,5 \times 10^{18}$	300	"
Ne375k300K	e ⁻	375	$8,4 \times 10^{17}$	300	"
Ne480k300K1F	e ⁻	480	5×10^{17}	300	"
Ne480k300K2F	e ⁻	480	1×10^{18}	300	"
Ne480k300K3F	e ⁻	480	2×10^{18}	300	"
Ne580k300K	e ⁻	580	4×10^{17}	300	"
Ne680k300K	e ⁻	680	$3,5 \times 10^{17}$	300	"
Pe400k300K	e ⁻	400	2×10^{17}	300	Défauts induits par irradiation avec des électrons (LTPL)

TAB. C.2 – Inventaire des échantillons irradiés. Pour chacun, nous précisons le but des expériences pour lesquels ils ont été employés.

Annexe D

Simulation numérique d'un spectre de LTPL

Le spectre de photoluminescence de chacun de nos échantillons, qualitativement comparables selon que les particules incidentes soient des électrons, des protons ou des ions carbone, peut être ajusté de façon tout à fait satisfaisante par des fonctions de type *gaussienne + lorentzienne* :

$$y = 2a_0 \left[\frac{a_3 \sqrt{\ln 2}}{a_2 \sqrt{\pi}} \exp \left(-4 \ln 2 \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right) + \frac{1 - a_3}{\pi a_2 \left(1 + 4 \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right)} \right] \quad (D.1)$$

où a_0 représente l'aire du pic considéré, a_1 son centre, a_2 sa largeur à mi-hauteur (FWHM) et a_3 son profil, c'est-à-dire le pourcentage de gaussienne par rapport au pourcentage de lorentzienne nécessaire à une bonne convergence de l'ajustement (généralement proche de 0,5). L'ensemble des pics résolus par une déconvolution sous *Peakfit* est inventorié dans le Tab. D.1.

Pic	Centre	Label	Ecart (%)	Pic	Centre	Label	Ecart (%)
1	629,82	D_1 ZPL	-	18	684,96	β_1 TA(X)+TO(X)	+ 0,11
2	633,72	α ZPL	-	19	687,34	β_1 TO(X)+LA(X)	+ 0,07
3	634,94	β_1 ZPL	-	20	689,08	β_1 TA(X)+LO(X)	+ 0,01
4	636,33	β_2 ZPL	-	21	690,09	γ TO(X)	- 0,07
5	648,80	E ZPL	-	22	691,76	E TA(X)+LA(X)	- 0,03
6	649,78	ξ	-	23	697,33	α LO(X)+LA(X)	- 0,2
7	656,67	γ ZPL	-	24	699,65	γ LO(Γ)	- 0,2
8	657,28	D_1 LA(X)	+ 0,15	25	701,52	E TA(X)+TO(Γ)	- 0,08
9	659,81	D_1 TO(X)	- 0,27	26	702,99	γ TA(X)+LA(X)	- 0,07
10	669,17	β_2 TO(X)	+ 0,06	27	703,65	E TA(X)+LO(X)	- 0,09
11	670,31	D_1 LO(Γ)	- 0,08	28	705,54	E TA(X)+LO(Γ)	+ 0,03
12	671,99	β_2 LO(X)	- 0,04	29	713,72	α TO(Γ)+LO(Γ)	- 0,07
13	674,35	γ TA(X)	- 0,04	30	716,21	β_1 TO(X)+LO(Γ)	+ 0,1
14	675,72	β_1 LO(Γ)	- 0,15	31	718,85	β_2 TO(X)+LO(Γ)	+ 0,02
15	676,57	E LA(X)	- 0,06	32	720,78	γ TA(X)+LO(Γ)	- 0,1
16	682,64	E TO(X)	+ 0,02	33	730,77	E TO(Γ)+LO(Γ)	+ 0,3
17	684,30	E TO(Γ)	+ 0,08	34	735,51	E TO(X)+LO(Γ)	+ 0,12

TAB. D.1 – Inventaire des pics obtenus par déconvolution numérique du spectre de photoluminescence de *H1C132M300K*. Nous précisons également l'écart (en %) entre la position en énergie expérimentale de chaque réplique vibrationnelle avec celle prédite par le calcul [16].

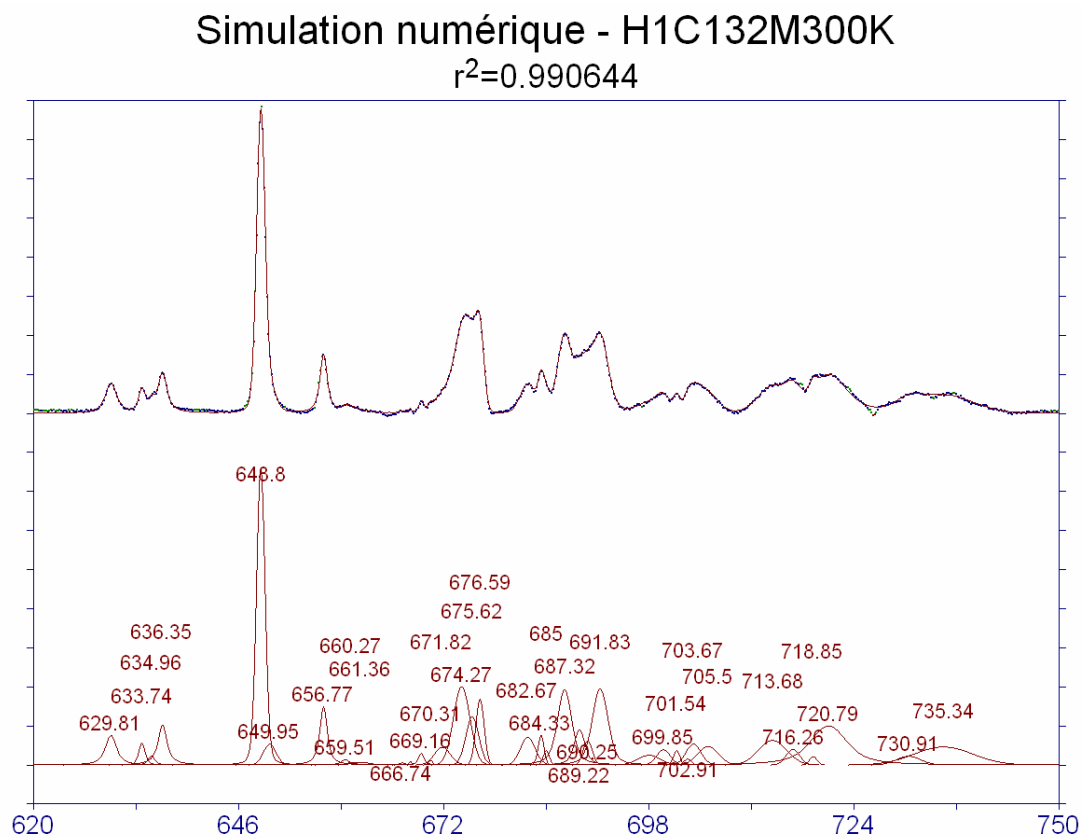


FIG. D.1 – Simulation numérique du spectre de photoluminescence de l'échantillon *H1C132M300K*.

Annexe E

Calcul de la concentration d'atomes déplacés

Le type des dommages produits par irradiation varie énormément en fonction de la nature des particules incidentes, de la nature du matériau et de la température d'irradiation. Cependant, pour les métaux et les semiconducteurs, un comportement global peut être donné. Pour de faibles doses d'irradiation, des défauts isolés sont formés essentiellement. Introduisons, dans ce cas, la théorie permettant d'estimer leur concentration en fonction de l'énergie déposée dans le matériau et de l'énergie seuil de déplacement des atomes constituant la cible. Le cas relativement simple des solides monoatomiques est abordé en premier lieu avant de décrire celui, plus complexe, des matériaux diatomiques dont fait naturellement partie le SiC.

Cas des solides monoatomiques

Irradiation par des électrons

Les collisions élastiques que subissent les électrons dans la matière peuvent être traitées essentiellement par une interaction coulombienne entre électrons et noyaux. Si l'électron d'énergie E est diffusé à l'angle φ , l'angle que fait la direction de recul de l'atome avec celle de l'électron incident vaut $\theta = \frac{\pi}{2} - \frac{\varphi}{2}$ (Fig. E.1).

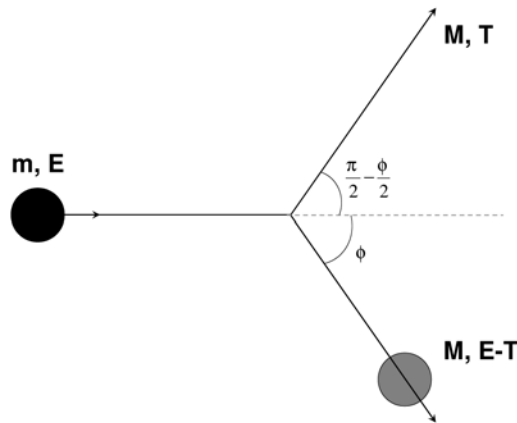


FIG. E.1 – Choc d'un électron d'énergie E avec un atome de masse M au repos. L'électron est diffusé avec un angle ϕ et l'atome éjecté avec un angle $\theta = \frac{\pi}{2} - \frac{\phi}{2}$ par rapport à la direction incidente de l'électron.

L'énergie T transférée à l'atome est égale à :

$$T(E, \theta) = T_m(E) \sin^2 \frac{\theta}{2} = T_m(E) \cos^2 \theta \quad (\text{E.1})$$

où T_m est l'énergie maximale transmissible à l'atome primaire. Le traitement relativiste de la collision élastique donne l'expression suivante pour $T_m(E)$:

$$T_m(E) = \frac{2E(E + 2mc^2)}{Mc^2} \quad (\text{E.2})$$

avec m et E représentant respectivement la masse et l'énergie de l'électron incident et M la masse de l'atome frappé. En exprimant E en MeV et M en unités de masse atomique, l'expression (E.2) peut s'écrire :

$$T_m(E) = \frac{2148E(E + 1,022)}{M} \quad (\text{E.3})$$

où $T_m(E)$ est exprimée en eV.

La concentration d'atomes déplacés lors des collisions électrons-noyaux pour une fluence φt d'électrons d'énergie E est égale à :

$$C(E, \varphi t) = \sigma_d^p(E) \varphi t \quad (\text{E.4})$$

expression dans laquelle $\sigma_d^p(E)$ représente la section efficace de déplacement des atomes primaires dont l'expression est la suivante :

$$\sigma_d^p(E) = \int_0^{T_m(E)} \frac{d\varphi}{dT}(E, T) P(T) dT \quad (\text{E.5})$$

$\frac{d\varphi}{dT}(E, T)$ étant la section efficace différentielle de collision entre un électron d'énergie E et un atome auquel il transfère l'énergie T et $P(T)$ représentant la probabilité pour que l'atome, ayant reçu l'énergie T , soit déplacé de son site de façon permanente.

La section efficace différentielle de collision est donnée par la formule de Mott [284] qui est une extension de la formule classique de Rutherford au cas relativiste. Elle s'exprime sous la forme :

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{E}{T^2} \times \text{un terme correctif qui dépend de } E \text{ et de } T \quad (\text{E.6})$$

Si l'on écrit en fonction de l'angle solide élémentaire $d\Omega$ dans lequel les électrons sont diffusés lorsque l'énergie transférée aux noyaux est égale à T à dT près, on obtient l'expression suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 0,020738 \frac{(E + 0,511)}{E(E + 1,022)} \frac{Z^2}{4 \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \quad (\text{E.7})$$

où Z est le numéro atomique de la cible avec $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ exprimé en barn/stéradian et E en MeV.

Pour déplacer un noyau de façon permanente, il faut lui fournir une énergie au moins égale à l'énergie seuil de déplacement E_d . Cette énergie dépend du potentiel interatomique et varie d'une direction cristallographique à l'autre. La probabilité $P(T)$ pour qu'un atome soit déplacé est représentée, en général, par un modèle à une marche :

$$\begin{cases} P(T) = 0 & \text{si } T < E_d \\ P(T) = 1 & \text{si } T > E_d \end{cases} \quad (\text{E.8})$$

Dans ces conditions, la section efficace de déplacement des primaires s'écrit :

$$\sigma_d^p(E) = \int_{E_d}^{T_m(E)} \frac{d\sigma}{dT} dT \quad (\text{E.9})$$

ou, en fonction de l'angle φ :

$$\sigma_d^p(E) = \int_{\varphi(E_d)}^{\varphi(T_m(E))} \frac{d\sigma}{d\Omega} 2\pi \sin \varphi d\varphi \quad (\text{E.10})$$

Si l'énergie T transmise à l'atome primaire est suffisante, cet atome pourra à son tour déplacer plusieurs atomes. Dans un solide monoatomique, on sait traiter de telles collisions [104, 285] et trouver le nombre moyen de déplacements secondaires n . Par définition du seuil, l'atome primaire peut déplacer un autre atome si son énergie est au moins égale à $2E_d$. Un modèle élémentaire développé par Kinchin et Pease [104] permet d'exprimer le nombre de déplacements secondaires par :

$$n(T) = \frac{T}{2E_d} \text{ avec } T > 2E_d \quad (\text{E.11})$$

Des considérations théoriques plus détaillées [286] ne modifient cette formule que par un facteur multiplicatif ε variant de 0,75 à 1.

La section efficace de déplacement totale (production de primaires + déplacements secondaires) s'exprime alors sous la forme :

$$\sigma_d^{tot}(E, E_d) = \int_{E_d}^{T_m(E)} N(T) \frac{d\sigma}{dT} dT \quad (\text{E.12})$$

avec $N(T) = P(T) + n(T)$.

Irradiation par des ions lourds très énergétiques

Dans ce cas, la majeure partie de l'énergie des ions incidents est dissipée par excitation électronique. Ce processus de ralentissement va considérablement réduire le parcours des ions dans la matière. La théorie de Linhard permet de déterminer comment l'énergie des ions incidents se répartit effectivement entre les collisions atomiques et l'excitation électronique. Connaissant l'énergie E cédée au réseau, il est possible d'estimer le nombre de déplacements atomiques par la formule de Kinchin et Pease.

Cas des solides diatomiques

Contrairement au cas des effets de l'irradiation dans les solides monoatomiques, les processus de déplacement dans ces matériaux sont beaucoup plus compliqués et nécessitent, pour leur description, un plus grand nombre de paramètres. Considérons le cas particulier de $Si - C$. Les projectiles incidents peuvent créer des primaires de type Si ou de type C . Si l'énergie transmise à ces primaires est suffisante, ceux-ci peuvent, à leur tour, déplacer des atomes de l'un ou l'autre type. Ce mécanisme est schématisé en Fig. E.2.

Dans le bilan des atomes déplacés dans une cascade de collisions interviennent les nombres n_{SiSi} (resp. n_{SiC}) des atomes Si (resp. C) déplacés par le primaire de type Si , et ceux n_{CSi} (resp. n_{CC}) des atomes Si (resp. C) déplacés par le primaire de type C . Ces différentes quantités dépendent de nombreux paramètres, notamment des énergies seuil de déplacement E_d^{Si} et E_d^C des différents constituants, de leur masses relatives M_{Si} et M_C , de leurs concentrations C_{Si} et C_C dans l'alliage considéré, de différentes probabilités de déplacement, etc.

Lesueur a proposé un calcul analytique implémenté dans les programmes SMOTT et POLY [279] pour traiter le problème. Il détermine le nombre moyen de déplacements $n_{kj}(E)$ d'atomes. Ce calcul traite du cas de composés définis ou d'alliages ordonnés pour lesquels les probabilités $P_j(E)$ de déplacer un atome de type j ne dépendent que de sa nature propre et non de l'environnement du site qu'il occupe.

Le nombre total $N_{kj}(E)$ d'atomes déplacés par un primaire de type k s'écrit :

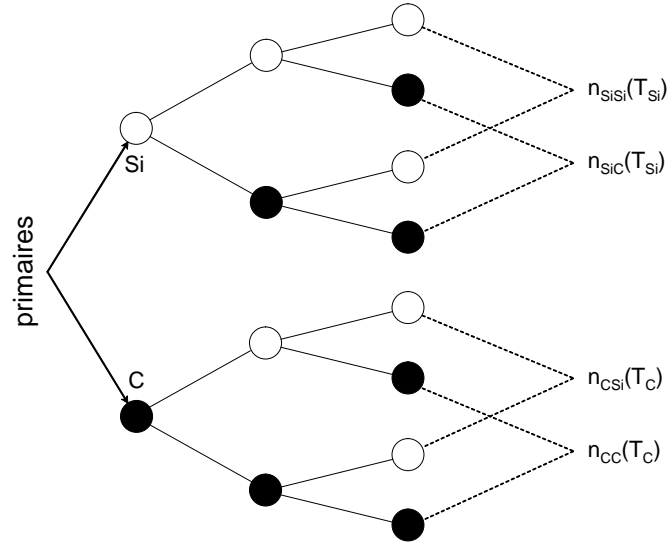


FIG. E.2 – Schéma illustrant les différents types d'atomes déplacés par un projectile incident dans SiC.

$$N_{kj}(E) = n_{kj}(E) + \delta_{kj}P_j(E) \quad (\text{E.13})$$

Dans cette équation, le terme $\delta_{kj}P_j(E)$ désigne le nombre de primaires de type j créés (δ_{kj} est le symbole de Kröneckers). Afin de déterminer le nombre moyen d'atomes j déplacés par le primaire k , $n_{kj}(E)$, Lesueur fait plusieurs hypothèses :

- Il suppose que les collisions entre atomes peuvent être individualisées et que ces collisions sont élastiques. Par conséquent, la collision $|k(E), l(T)|$ d'un primaire k d'énergie E avec un atome l au repos peut être représentée sous la forme :

$$k(E) \rightarrow l(T) + k(E - T) \quad (\text{E.14})$$

où T , énergie transférée à l'atome l , est au plus égale à l'énergie maximale transmissible T_m donnée par :

$$T_m = \lambda_{kl}E \quad (\text{E.15})$$

avec

$$\lambda_{kl} = \frac{4M_k M_l}{M_k + M_l} \quad (\text{E.16})$$

- Le calcul des $n_{kj}(E)$ ne tient pas compte des effets d'ordre à courte distance ni des possibilités de focalisation et de canalisation. Ceci a pour conséquence que la probabilité d'une collision $|k(E), l(T)|$ soit proportionnelle à la concentration atomique C_l de l'espèce l et à la section efficace différentielle de collision $K_{kl}(E, T)$.
- Le freinage électronique est négligé. Le critère de Seitz et Koehler [287] indique que cette proposition est valable dans le cas d'irradiation par des électrons dans des cibles lourdes mais non lorsqu'il s'agit d'irradiation par des ions lourds très énergétiques.
- La dernière hypothèse concerne la loi adoptée par les fonctions $K_{kl}(E, T)$ qui sont supposées pouvoir se mettre sous la forme :

$$K(E, T) = E^{-P} T^{-1-P} \text{ avec } -1 < P < 1 \quad (\text{E.17})$$

Toutes ces hypothèses permettent d'établir un système d'équations intégrales vérifiées par les $n_{kj}(E)$ qui doit être résolu numériquement dans le cas le plus général. Par contre, on peut montrer que, à énergie élevée, le nombre d'atomes déplacés d'une espèce donnée ne dépend que de l'énergie du primaire et non de sa nature et peut s'écrire :

$$n_{kj}^{\infty}(E) = \varepsilon_j \frac{E}{\varepsilon_d^j} \quad (\text{E.18})$$

où ε_d^j est l'énergie seuil de déplacement de l'atome j et ε_j une constante dépendant uniquement de l'espèce j .

Cette expression asymptotique peut être utilisée avec une bonne approximation quand l'énergie E correspond à environ 100 fois l'énergie seuil de déplacement. Dans le domaine d'énergies intermédiaires qui correspond notamment au cas des irradiations par des électrons, le calcul complet doit être effectué.

Bibliographie

- [1] G. L. HARRIS. Properties of Silicon Carbide. *EMIS Datareviews Series*, **13** (1995).
- [2] W. BOLSE. *Nucl. Inst. and Methods Phys. Res. B*, **148** (1999), p. 83.
- [3] G. R. HOPKINS AND R. J. PRICE. *Nucl. Eng. Des.*, **111** (1985).
- [4] B. G. KIM, Y. CHOI, J. W. LEE, D. S. SOHN, AND G. M. KIM. *J. Nucl. Mater.*, **281** (2000), p. 163.
- [5] C.-M. ZETTERLING. Process Technology for Silicon Carbide Devices. *EMIS Processing Series*, **2** (2002).
- [6] C. BATAILLE. *Rapport n°832 Assemblée nationale - n° 290 Sénat - consultable sur les sites Internet AN et Sénat*.
- [7] F. H. MOISSAN. *Compt. Rend. Acad. Scie. Paris*, **140** (1905), p. 405.
- [8] J. J. BERZELIUS. *Ann. Phys. Lpz.*, **1** (1824), p. 169.
- [9] E. G. ACHESON. *Engl. Patent*, (1892), p. 17911.
- [10] N. J. ROUND. *Electrical World*, **30** (1907), p. 309.
- [11] J. A. LELY. *Bericht. Detuschen Keram. Ges.*, **32** (1955), p. 229.
- [12] Y. M. TAIROV AND V. F. TSVETKOV. Investigations of growth processes of ingots of silicon carbide single crystal. *J. Cryst. Growth*, **43** (1978), p. 209.
- [13] W. R. L. LAMBRECHT, S. LIMPIJUMNONG, S. N. RASHKEEV, AND B. SEGALL. Electronic Band Structure of SiC Polytypes : A discussion of Theory and Experiment. *Phys. Stat. Sol. B*, **202** (1997), p. 5.
- [14] L. S. RAMSDELL. *Am. Mineralogist*, **32** (1947), p. 64.
- [15] H. JAGODZINSKI. *Acta. Cryst.*, **2** (1949), p. 201.
- [16] W. J. CHOYKE, D. R. HAMILTON, AND L. PATRICK. *Phys. Rev.*, **133** (1964), p. A1163.
- [17] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Silicon Carbide*, **B2**.
- [18] M. J. BOZACK. Surface studies on SiC as related to contacts. *Phys. Stat. Sol. B*, **202** (1997), p. 549.
- [19] C. PERSSON AND U. LINDERFELT. Relativistic band structure calculation of cubic and hexagonal SiC polytypes. *J. Appl. Phys.*, **82** (1997), p. 11.
- [20] Y. GOLDBERG, M. LEVINSHTAIN, AND S. RUMYANTSEV. Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiGe. *Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley and Sons, Inc., New York*, (2001), p. 93.
- [21] W. M. CHEN, N. T. SON, E. JANZEN, D. M. HOFMANN, AND B. K. MEYER. Effective masses in SiC determined by cyclotron resonance experiments. *Phys. Stat. Sol.*, **162** (1997), p. 79.
- [22] M. N. YODER, P. K. BACHMANN, H. MATSUNAMI, AND H. MORKOC. Substrate issues for wide bandgap semiconductors. *Mat. Res. Soc. Proc.*, **339** (1994), p. 3.
- [23] C. ZORMAN, A. FLEICHMAN, A. DEWA, M. MEHREGANY, C. JACOB, S. NISHINO, AND P. PIROUZ. Epitaxial growth of 3C-SiC on 4 in. diameter (100) silicon wafers by APCVD. *J. Appl. Phys.*, **78** (1995), p. 5136.

- [24] Y. YAMAGUSHI, H. NAGASAWA, T. SHOKI, AND N. ANNAKA. Properties of heteroepitaxial 3C-SiC films grown by LPCVD. *Tech. Dig, 8 th, Int. Conf. On Solid State Sensors and Actuators, and Eurosensors IX, Stokholm, Sweden*, **2** (1995), p. 190.
- [25] M. BHATNAGAR AND B. J. BALIGA. Comparison of 6H-SiC, 3C-SiC and Si for power devices. *IEEE trans. on Electron Devices*, **40** (1993), p. 645.
- [26] H. MORKOC, S. STRITE, G. B. GAO, M. E. LIN, B. SVERDLOV, AND M. BURNS. Large band-gap SiC, III-V nitride and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. *J. Appl. Phys.*, **76** (1994), p. 1363.
- [27] A. K. AGARWAL, S. SESHADRI, J. B. CASADV, S. S. MANI, M. F. MACMILLAN, N. SACKS, A. A. BURK, G. AUGUSTINE, V. BALAKRISHNA, P. A. SANGER, C. D. BRANDT, AND R. RODRIGUES. Status of SiC power devices at Northrop Grunman. *Diamond Relat. Mater.*, **8** (1999), p. 295.
- [28] J. CAMASSEL, S. CONTRERAS, AND S. ROBERT. SiC materials : a semiconductor family for the next century. *C. R. Acad. Paris*, **1** (2000), p. 5.
- [29] M. S. SHUR. GaN based transistors for high power applications. *Solid State Electronics*, **42** (1998), p. 2131.
- [30] A. TAYLOR AND R. JONES. Silicon Carbide - A High Temperature Semiconductor. *Eds. O'Connor, J.R., Smiltens, J., Pergamon Press*, (1960), p. 147.
- [31] O. LAGERSTEDT AND A. MONEMAR. Variation of lattice parameters in GaN with stoichiometry and doping. *Phys. Rev. B*, **19** (1979), p. 3064.
- [32] P. G. NEUDECK. Progress in silicon carbide semiconductor electronics technology. *Journal of Electronic Materials*, **25** (1995), p. 283.
- [33] E. NEYRET. Croissance de couches homoépitaxiales de carbure de silicium pour applications forte puissance. *Thèse Physique de la Matière Condensée, Université Montpellier II*, (2000), p. 16.
- [34] J. B. CASADY AND R. W. JOHNSON. Status of Silicon Carbide (SiC) as a wide bandgap semiconductor for high-temperature applications : a review. *Solid State Electronics*, **39** (1996), p. 1409.
- [35] W. V. MUENCH AND I. PFAFFENEDER. Breakdown field in vapor-grown silicon carbide p-n junctions. *J. Appl. Phys.*, **48** (1977), p. 4831.
- [36] L. PATRICK AND W. J. CHOYKE. Static dielectric constant of SiC. *Phys. Rev. B*, **2** (1970), p. 2255.
- [37] J. R. O'CONNOR AND J. SMILENS. Silicon carbide : A High Temperature Semiconductor. *O'Connor, J. R. and Smilens, J.*, (1960).
- [38] G. ZIEGLER, P. LANIG, D. THEIS, AND C. WEYRICH. *IEEE Trans. Electron. Devices*, **30** (1983), p. 277.
- [39] D. L. BARRETT, J. P. MCHUGH, H. M. HOBGODD, R. H. HOPKINS, P. G. MCMULLIN, R. C. CLARKE, AND W. J. CHOYKE. *J. Cryst. Growth*, **128** (1993), p. 358.
- [40] I. GARCON, A. ROUAULT, M. ANIKIN, C. JAUSSAUD, AND R. MADAR. European MRS meeting in Strasbourg, France, May 24-27. (1994).
- [41] V. B. SHIELDS, K. FEKADE, AND M. G. SPENCER. *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993), p. 1919.
- [42] P. A. IVANOV AND V. E. CHELNOKOV. *Semicond. Sci. Tech.*, **7** (1992), p. 863.
- [43] S. K. LILOV. *Cryst. Res. Technol.*, **29** (1994), p. 965.
- [44] T. NISHIGUCHI, T. SHIMIZU, M. SASAKI, S. OHSHIMA, AND S. NISHINO. Crystal Growth of 15R-SiC and Various Polytype. *Mat. Sci. Forum*, **353-356** (2001), p. 69.
- [45] A. ELLISON, J. ZHANG, J. PETERSON, A. HENRY, Q. WSHAB, J. P. BERGMAN, Y. N. MAKAROV, A. VOROB'EV, A. VEHANEN, AND E. JANZEN. High Temperature CVD growth. *Mat. Sci. and Eng.*, **861-862** (1999), p. 113.

- [46] A. ELLISON, J. ZHANG, W. MAGNUSSON, A. HENRY, Q. WSHAB, J. P. BERGMAN, N. T. HAMMINGSSON, N. T. SON, AND E. JANZEN. Fast SiC Epitaxial Growth in a Chimney CVD Reactor and HTCVD Crystal Growth Developments. *Mat. Sci. Forum*, **335-342** (2000), p. 131.
- [47] N. SHULZE, D. L. BARRETT, G. PENSL, S. ROHMFELD, AND M. HUNDHAUSEN. Near-thermal equilibrium growth of SiC by physical vapor transport. *Mat. Sci. and Eng.*, **B61-62** (1999), p. 44.
- [48] N. SHULZE, D. L. BARRETT, M. WEIDNER, AND G. PENSL. Controlled Growth of Bulk 15R-SiC Single Crystals by the Modified Lely Method. *Mat. Sci. Forum*, **338-342** (2000), p. 111.
- [49] M. ANIKIN, O. CHAIX, E. PERNOT, B. PELISSIER, M. PONS, A. PISH, C. BERNARD, P. GROSSE, C. FAURE, Y. GRANGE, G. BASSET, C. MOULIN, AND R. MADAR. Progress in SiC Bulz Growth. *Mat. Sci. Forum*, **338-342** (2000), p. 13.
- [50] C. MOULIN, M. PONS, A. PISH, P. GROSSE, C. FAURE, A. BASSET, G. BASSET, A. PAS-SARO, T. BILLON, B. PELISSIER, M. ANIKIN, E. PERNOT, P. PERNOT-RAJMANOV, AND R. MADAR. SiC Single Crystal Growth by Sublimation Experimental and Numerical Results. *Mat. Sci. Forum*, **353-356** (2001), p. 7.
- [51] J. P. GAUTHIER. Étude de la résolution en profondeur lors de l'analyse par Spectrométrie de Masse dans le Silicium, mise au point d'une procédure de déconvolution et applications. *Thèse Doctorale, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, (1997).
- [52] J. KENDALL. Silicon carbide : A High Temperature Semiconductor. *O'Connor, J. R. and Smilens, J.*, (1960).
- [53] M. SYVÄJÄRVI, R. YAKIMOVA, M. F. MACMILLAN, M. TUOMINEN, A. KAKANAKOVA-GEORGIEVA, C. G. HEMMINGSSON, I. G. IVANOV, AND E. JANZEN. Hight Growth Rate of α -SiC Sublimation Epitaxy. *Mat. Sci. Forum*, **264-268** (1998), p. 143.
- [54] T. KIMOTO, A. ITOH, AND H. MATSUNAMI. Step-Controlled Epitxial Growth of High-Quality SiC Layers. *Phys. Stat. Sol.*, **202** (1997), p. 247.
- [55] CREE. <http://www.cree.com>.
- [56] HOYA. <http://www.hoya.co.jp>.
- [57] NOVASiC. <http://www.novasic.com>.
- [58] CRHEA. <http://www.crhea.cnrs.fr>.
- [59] V. DIMITRIEV AND A. CHERNKOV. *J. Cryst. Growth*, **128** (1993), p. 343.
- [60] D. H. HOFFMANN AND M. H. MÜLLER. *Mater. Sci. Eng.*, **62** (1999), p. 29.
- [61] Y. ONUMA. Silicon carbide films evaporated in vacuum on synthetic micas. *Japan J. Appl. Phys.*, **8** (1969), p. 401.
- [62] O. KORDINA, J. P. BERGMANN, A. HENRY, E. JANZEN, S. SAVAGE, J. ANDRE, L. P. RAMBERG, U. LINDEFELT, W. HERMANSSON, AND K. BERGMAN. A 4,5kV 6H Silicon Carbide Rectifier. *Appl. Phys. Lett*, **67** (1995), p. 1561.
- [63] H. KUWABARA, K. YAMANAKA, AND S. YAMADA. *Phys. Stat. Solidi (a)*, **37** (1976), p. 157.
- [64] M. IKEDA, H. MATSUNAMI, AND T. TANAKA. Site Effect on the impurity levels in 4H, 6H and 15-SiC. *Phys. Rev. B*, **22,6** (1980), p. 2842.
- [65] M. A. CAPANO, J. A. COOPER, M. R. MELLOCH, A. SAXLER, AND W. C. MITCHEL. Ionization Energies and Electron Mobilities in Phosphorous and Nitrogen-Implanted 4H-SiC. *Mater. Sci. Forum*, **338-342** (2000), p. 703.
- [66] T. TROFFER, C. PEPPERMULLER, G. PENSL, K. ROTTNER, AND A. SCHONER. Phosphorous-related donors in 6H-SiC generated by ion implantation. *J. Appl. Phys.*, **80** (1996), p. 3739.
- [67] A. A. LEBEDEV. Deep level centers in silicon carbide : a review. *Semiconductors*, **33** (1999), p. 107.

- [68] H. KUWABARA AND S. YAMADA. *Phys. Stat. Solidi (a)*, **30** (1975), p. 739.
- [69] T. TROFFER, M. SCHADT, T. FRANK, H. ITOH, G. PENSL, J. HEINDT, H. P. STRUNK, AND M. MAIER. Doping of SiC by Implantation of Boron and Aluminium. *Mater. Sci. Forum*, **353-356** (2001), p. 131.
- [70] H. BRACHT, N. A. STOLWIJK, M. LAUBE, AND G. PENSL. Modeling of Boron Diffusion in Silicon Carbide. *Mater. Sci. Forum*, **353-356** (2001), p. 327.
- [71] G. PENSL AND W. J. CHOYKE. Electrical and optical characterization of SiC. *Physica B*, **185** (1993), p. 264.
- [72] E. MORVAN, J. MONTSEERAT, J. REBOLLO, D. FLORES, X. JORDA, M. L. LOCATELLI, AND L. OTTAVIANI. Stoichiometric Disturbances in Ion Implanted Silicon Carbide. *Mater. Sci. Forum*, **264-268** (1998), p. 737.
- [73] M. LAZAR, L. OTTAVIANI, M. L. LOCATELLI, C. RAYNAUD, D. PLANSON, E. MORVAN, P. GODIGNON, W. SKOPURA, AND J. P. CHANTE. Improved Annealing Process for 6H-SiC p-n Junction Creation by Al Implantation. *Mater. Sci. Forum*, **338-342** (2000), p. 921.
- [74] C. E. WEITZEL, J. W. PALMOUR, C. H. CARTER, K. MOORE, K. J. NORDQUIST, S. ALLEN, C. THERO, AND M. BATHNAGAR. Silicon carbide High-Power Devices. *IEEE Trans. Electron. Devices*, **43** (1996), p. 1732.
- [75] GT-MHR. <http://gt-mhr.ga.com>.
- [76] J. ZIEGLER, J. BIRSACK, AND U. LITTMARK. Stopping Powers and Ranges of Ions in Matter. *Pergamon Press, New York*, (1985).
- [77] <http://www.srim.org>.
- [78] L. HONSVET, R. E. SMALLMAN, AND P. M. MARQUIS. *Phil. Mag. A*, **41** (1980), p. 201.
- [79] B. HUDSON AND B. SHELDON. *J. Microsc.*, **97** (1972), p. 113.
- [80] J. W. STEEDS, G. A. EVANS, I. R. DANKS, S. FURKET, W. VOEGELI, M. M. ISMAIL, AND F. CAROSELLA. *Diamond Relat. Mater.*, **11** (2002), pp. 1923–1945.
- [81] A. A. REMPEL. *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002), p. 185501.
- [82] P. ANGELINI, J. SEVELY, K. HASEIN, AND G. ZANCHI. Analytical Electron Microscopy. *San Francisco Press*, (1987), p. 267.
- [83] W. JIANG, W. J. WEBER, S. THEVUTHASAN, AND D. E. MCCREADY. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **148** (1999), p. 557.
- [84] D. VOLM, B. K. MEYER, E. N. MOKHOV, AND P. G. BARANOV. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **339** (1994), p. 704.
- [85] A. L. BARRY, B. LEHMANN, D. FRITSCH, AND D. BRAUNING. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **38** (1991), p. 1111.
- [86] I. I. GEICZY, A. A. NESTEROV, AND L. S. SMIRNOV. Luminescence of irradiated β -SiC. *Radiat. Eff.*, **9** (1971), p. 243.
- [87] O. CHAUVET. *Mat. Sci. Forum*, **83-87** (1992), p. 1201.
- [88] J. M. PERLADO. *J. Nucl. Mater.*, **251** (1997), p. 98.
- [89] W. WINDL, T. J. LENOSKY, J. D. KRESS, AND A. F. VOTER. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*, **141** (1998), p. 61.
- [90] A. DEMKOV, J. ORTEGA, O. SANKEY, AND M. GRUMBACH. *Phys. Rev. B*, **52** (1995), p. 1618.
- [91] H. HENSEL AND H. M. URBASSEK. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **142** (1998), p. 287.
- [92] R. DEVANATHAN AND W. J. WEBER. Displacement energy surface in 3C and 6H SiC. *J. Nucl. Mater.*, **278** (2000), pp. 258–265.
- [93] L. MALERBA AND J. M. PERLADO. Basic mechanisms of atomic displacement production in cubic silicon carbide : A molecular dynamics study. *Phys. Rev. B*, **65** (2002), p. 45202.

- [94] R. DEVANATHAN, T. D. DE LA RUBIA, AND W. J. WEBER. *J. Nucl. Mater.*, **253** (1998), p. 47.
- [95] J. M. PERLADO, L. MALERBA, A. SANCHEZ-RUBIO, AND T. D. DE LA RUBIA. *J. Nucl. Mater.*, **276** (2000), p. 235.
- [96] L. MALERBA, J. PERLADO, A. SANCHEZ-RUBIO, AND T. D. DE LA RUBIA. *J. Nucl. Mater.*, **276** (2000), p. 235.
- [97] G. LUCAS AND L. PIZZAGALLI. *Ab initio* molecular dynamics calculations of threshold displacement energies in silicon carbide. *Phys. Rev. B*, **72** (2005), p. 161202(R).
- [98] S. J. ZINKLE AND L. L. SNEAD. Point defects in silicon carbide. *Nucl. Instr. and Methods Phys. Res. B*, **116** (2002), p. 92.
- [99] H. HENSEL AND H. M. URBASSEK. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*, **142** (1998), p. 287.
- [100] L. STORASTA. Electrically Active Defects in 4H Silicon Carbide. *Ph. D. Thesis, Linköping Universitu, Linköping, Sweden.*, **801** (2003).
- [101] ESTAR. www.physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/.
- [102] H. J. VON BARDELEBEN, J. L. CANTIN, I. VICKRIDGE, AND G. BATTISTIG. Proton-implantation-induced defects in n-type 6H- and 4H-SiC : An electron paramagnetic resonance study. *Phys. Rev. B*, **62** (2000), p. 10126.
- [103] A. MATSUNAGA, C. KINOSHITA, K. NAKAI, AND Y. TOMOKIYO. *J. Nucl. Mater.*, **179-181** (1991), p. 457.
- [104] G. H. KINCHIN AND R. S. PEASE. *Rep. Prog. Phys.*, **18** (1955), p. 1.
- [105] A. MAINWOOD, F. P. LARKINS, AND A. M. STONEHAM. *Solid-State Electron.*, **21** (1978), p. 1431.
- [106] T. T. PETRENKO, T. L. PETRENKO, AND V. Y. BRATUS. The carbon [100] split interstitial in SiC. *J. Phys. Condens. Matter*, **14** (2002), pp. 12433–12440.
- [107] H. A. JAHN AND E. TELLER. *Phys. Roy. Soc.*, **161** (1937), p. 220.
- [108] W. KOHN. *Solid State Phys.*, **5** (1957), p. 257.
- [109] L. TORPO, S. PÖYKKYÖ, AND R. NIEMINEN. Antisites in silicon carbide. *Phys. Rev. B*, **57** (1998), p. 6243.
- [110] G. LUCAS. Etude théorique à l'échelle nanométrique du carbure de silicium sous irradiation : modélisation classique et *ab initio*. *Thèse de doctorat de l'université de Poitiers*, (2006).
- [111] M. SALVADOR, J. M. PERLADO, A. MATTONI, F. BERNARDINI, AND L. COLOMBO. *J. Nucl. Mater.*, **329-333** (2004), p. 1219.
- [112] A. GALI, P. DEAK, N. T. SON, I. G. IVANOV, F. H. CARLSSON, E. JANZEN, AND W. J. CHOYKE. Correlation between the antisite pair and the D1 center in SiC. *Phys. Rev. B*, **67** (2003), p. 155203.
- [113] A. ZYWIETZ, J. FURTHMÜLLER, AND F. BECHSTEDT. Vacancies in SiC : Influence of Jahn-Teller distortions, spin effects, and crystal structure. *Phys. Rev. B*, **59** (1999), p. 15166.
- [114] J. M. LENTO, L. TORPO, T. E. M. STAAD, AND R. M. NIEMINEN. *J. Phys. Condens. Matter.*, **16** (2004), p. 1053.
- [115] E. RAULS. Annealing Mechanism Of Defects In Silicon Carbide. *PhD thesis, Universität Paderborn*, (2003).
- [116] M. BOCKSTEDTE, A. MATTAUSCH, AND O. PANKRATOV. *Ab initio* study of the migration of intrinsic defects in 3C-SiC. *Phys. Rev. B*, **68** (2003), p. 205201.
- [117] J. BOURGOIN AND J. W. CORBETT. Ionization effects on impurity and defect migration in semiconductors. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **23** (1975), p. 149.

- [118] H. ITOH, M. YOSHIKAWA, I. NASHIYAMA, H. OKUMARA, S. MISAWA, AND S. YOSHIDA. Photoluminescence of radiation induced defects in 3C-SiC epitaxially grown on Si. *J. Appl. Phys.*, **77** (1995), pp. 837–842.
- [119] H. ITOH AND M. YOSHIKAWA. Radiation induced defects in CVD-grown 3C-SiC. *IEEE Trans. on Nuclear Sci.*, **37** (1990), p. 1732.
- [120] M. BOCKSTEDTE, A. MATTAUSCH, AND O. PANKRATOV. *Ab initio* study of the annealing of vacancies and interstitials in cubic SiC : Vacancy-interstitial recombination and aggregation of carbon interstitials. *Phys. Rev. B*, **69** (2004), p. 235202.
- [121] T. A. G. EBERLEIN, C. J. FALL, R. JONES, P. R. BRIDDON, AND S. ÔBERG. Alphabet luminescence lines in 4H-SiC. *Phys. Rev. B*, **65** (2002), p. 184108.
- [122] A. GALI, P. DEAK, N. T. SON, E. JANZEN, H. J. VON BARDELEBEN, AND J.-L. MONGE. *Mater. Sci. Forum*, **433-436** (2003), p. 511.
- [123] M. BOCKSTEDTE, M. HEID, AND O. PANKRATOV. Signature of intrinsic defects in SiC : *Ab initio* calculations of hyperfine tensors. *Phys. Rev. B*, **67** (2003), p. 193102.
- [124] V. Y. BRATUS, T. T. PETRENKO, S. M. OKULOV, AND T. L. PETRENKO. Positively charged carbon vacancy in three inequivalent lattice sites of 6H-SiC : Combined EPR and density functional theory study. *Phys. Rev. B*, **71** (2005), p. 125202.
- [125] N. M. PAVLOV, M. I. IGLITSYN, M. G. KOSAGANOVA, AND V. N. SOLOMATIN. *Sov. Phys. Semicond.*, **9** (1975), pp. 845–949.
- [126] V. VAINER AND V. ILIN. *Sov. Phys. Solid State*, **23** (1981), p. 1432.
- [127] L. A. S. BALONA AND J. H. N. LOUBSER. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **3** (1970), pp. 2344–2351.
- [128] H. ITOH, M. YOSHIKAWA, I. NASHIYAMA, S. MISAWA, H. OKUMURA, AND S. YOSHIDA. *J. Electronic Mater.*, **21** (1992), p. 707.
- [129] T. WIMBAUER, B. K. MEYER, A. HOFSTAETTER, A. SCHARMANN, AND H. OVERHOF. *Phys. Rev. B*, **56** (1997), p. 7384.
- [130] J. SHNEIDER AND K. MAIER. *Physica B*, **185** (1993), pp. 199–206.
- [131] N. MIZUOCHI, S. YAMASAKI, H. TAKIZAWA, N. MORISHITA, T. OHSHIMA, H. ITOH, AND J. ISOYA. Spin multiplicity and charge state of a silicon vacancy (T_{v2a}) in 4H-SiC determined by pulsed ENDOR. *Phys. Rev. B*, **72** (2005), p. 235208.
- [132] H. J. VON BARDELEBEN, J. L. CANTIN, L. HENRY, AND M. F. BARTHE. Vacancy defects in p-type 6H-SiC created by low-energy electron irradiation. *Phys. Rev. B*, **62** (2000), pp. 10841–10846.
- [133] H. ITOH, M. YOSHIKAWA, I. NASHIYAMA, S. MISAWA, H. OKUMURA, AND S. YOSHIDA. *Inst. Phys. Conf.*, **137** (1994), p. 255.
- [134] H. J. VON BARDELEBEN, P. CANTIN, BARANOV, AND E. N. MOKHOV. *Mater. Sci. Forum*, **353-356** (2001), pp. 509–512.
- [135] N. T. SON, P. N. HAI, AND E. JANZEN. *Phys. Rev. B*, **63** (2001), pp. 1–4.
- [136] V. Y. BRATUS, T. T. PETRENKO, S. M. OKULOV, AND T. L. PETRENKO. *Phys. Rev. B*, **71** (2005), p. 125202.
- [137] T. UMEDA, Y. ISHITSUKA, J. ISOYA, N. T. SON, E. MORISHITA, N. OHSHIMA, H. ITOH, AND A. GALI. *Phys. Rev. B*, **71** (2005), p. 193202.
- [138] H. ITOH, A. UEDONO, T. OHSHIMA, Y. AOKI, M. YOSHIKAWA, I. NASHIYAMA, S. TANIGAWA, H. OKUMURA, AND S. YOSHIDA. *Appl. Phys. A*, **63** (1997), pp. 315–323.
- [139] T. T. PETRENKO, T. L. PETRENKO, AND V. Y. BRATUS. *J. Phys. Cond. Matt.*, **14** (2002), p. 12433.
- [140] N. T. SON, W. M. CHEN, J. L. LINDSTROM, B. MENOMAR, AND E. JANZEN. *Mater. Sci. Eng. B*, **B61-B62** (1999), pp. 202–206.

- [141] E. N. KALABUKHOVA, S. N. LUKIN, D. V. SAVCHENKO, AND W. C. MITCHEL. *Physica B*, **340-342** (2003), pp. 156–159.
- [142] N. T. SON, B. MAGNUSSON, Z. ZOLNAI, A. ELLISON, AND E. JANZEN. *Mater. Sci. Forum*, **457-460** (2004), pp. 437–442.
- [143] N. T. SON, T. UMEDA, J. ISOYA, A. GALI, M. BOCKSTEDTE, B. MAGNUSSON, A. ELLISON, N. MORISHITA, T. OHSHIMA, H. ITOH, AND E. JANZEN. Divacancy model for P6/P7 centers in 4H- and 6H-SiC. *Mater. Sci. Forum*, **527-529** (2006), pp. 527–530.
- [144] N. T. SON, E. SÖRMAN, W. M. CHEN, C. HALLIN, O. KORDINA, B. MONEMAR, AND E. JANZEN. Optically detected magnetic resonance studies of defects in electron-irradiated 3C SiC layers. *Phys. Rev. B*, **55** (1997), pp. 2863–2866.
- [145] H. ITOH, A. UEDONO, T. OHSHIMA, Y. AOKI, M. YOSHIKAWA, I. NASHIYAMA, S. TANIGAWA, H. OKUMURA, AND S. YOSHIDA. *Mater. Sci. Proces.*, **3** (1997), pp. 315–323.
- [146] H. ITOH, M. YOSHIKAWA, I. NASHIYAMA, S. MISAWA, H. OKUMURA, AND S. YOSHIDA. Photoluminescence spectroscopy of ion-implanted 3C-SiC grown by chemical vapor deposition. *Journal of Electronic Materials*, **21** (1992), pp. 707–710.
- [147] N. T. SON, W. M. CHEN, J. L. LINDSTROM, B. MONEMAR, AND E. JANZEN. *Mater. Sci. Eng. B*, **61-62** (1999), pp. 202–206.
- [148] U. GERSTMANN, E. RAULS, T. FRAUENHEIM, AND H. OVERHOF. Formation and annealing of nitrogen-related complexes in SiC. *Phys. Rev. B*, **67** (2003), p. 205202.
- [149] S. DANNEFAER, D. CRAIGEN, AND D. KERR. *Phys. Rev. B*, **51** (1995), pp. 1928–1930.
- [150] A. KAWASUSO, H. ITOH, S. OKADA, AND H. OKUMURA. *J. Appl. Phys.*, **80** (1996), p. 5639.
- [151] M. F. BARTHE, P. DESGARDIN, L. HENRY, C. CORBEL, D. T. BRITTON, G. KOGEL, P. SPERR, W. TRIFTHAUSER, P. VICENTE, AND L. DI CIOCCIO. *Mater. Sci. Forum*, **389-393** (2002), pp. 493–496.
- [152] G. BRAUER, W. ANWAND, P. G. COLEMAN, A. P. KNIGHTS, F. PLAZAOLA, Y. PACAUD, W. SKORUPA, J. STORMER, AND P. WILLUTZKI. *Phys. Rev. B*, **54** (1996), pp. 3084–3092.
- [153] X. KERBIRIOU. Propriétés des défauts ponctuels natifs et induits par irradiation dans les polytypes 3C et 6H du carbure de silicium déterminées par annihilation de positons et RPE. *Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans*, (2006).
- [154] E. SÖRMAN, N. T. SON, W. M. CHEN, O. KORDINA, C. HALLIN, AND E. JANZEN. Silicon vacancy related defect in 4H and 6H SiC. *Phys. Rev. B*, **61** (1999), p. 2613.
- [155] M. BOCKSTEDTE, A. MATTAUSCH, AND O. PANKRATOV. Annealing mechanisms of intrinsic defects in 3C-SiC : a theoretical study. *oai :arXiv.org :cond-mat/0309703*, (2003).
- [156] W. J. CHOYKE AND L. PATRICK. Photoluminescence of Radiation Defects in Cubic SiC : Localized Modes and Jahn-Teller Effect. *Phys. Rev. B*, **4** (1971), p. 1843.
- [157] L. PATRICK AND W. J. CHOYKE. *Phys. Rev. B*, **5** (1972), p. 3253.
- [158] H. ZHANG, L. STORASTA, J. HERGMAN, N. SON, AND E. JANZEN. *J. Appl. Phys.*, **93** (2003), p. 4708.
- [159] W. J. CHOYKE. The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides. *NATO Advanced Study Institute, Series E*, **185** (1990), p. 563.
- [160] T. A. KENNEDY, J. A. FREITAS, AND S. G. BISHOP. *J. Appl. Phys.*, **68** (1990), p. 6170.
- [161] K. NISHINO, T. KIMOTO, AND H. MATSUNAMI. *Jpn. Appl. Phys.*, **36** (1998), p. 6405.
- [162] Y. A. VODAKOV, G. A. LOMAKINA, E. N. MOKHOV, V. G. ODING, M. G. RAMM, AND V. I. SOKOLOV. *Sov. Phys. Semicond.*, **20** (1986), p. 900.
- [163] T. YAMADA AND K. M. ITOH. Optical and electrical characterization of free standing 3C-SiC films grown on undulant 6-inch Si substrates. *unpublished*.

- [164] T. EGILSSON, J. P. BERGMAN, I. F. IVANOV, A. HENRY, AND E. JANZEN. Properties of the D_1 bound exciton in 4H-SiC. *Phys. Rev. B*, **59** (1999), p. 1956.
- [165] A. FISSEL, W. RICHEL, J. FURTHMÜLLER, AND F. BECHSTEDT. On the nature of the D_1 -defect center in SiC : A photoluminescence study of layers grown by solid-source molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001), pp. 2512–2514.
- [166] T. EGILSSON, A. HENRY, I. G. IVANOV, J. L. LINDSTRÖM, AND E. JANZEN. Photoluminescence of electron-irradiated 4H-SiC. *Phys. Rev. B*, **59** (1999), p. 8008.
- [167] E. KALININA, G. KHOLUYANOV, G. ONUSHKIN, D. DAVYDOV, A. STRL'CHUK, A. KONSTANTINOV, A. HALLEN, V. SKURATOV, AND A. KUZNETSOV. Comparative Study of 4H-SiC Irradiated with Neutrons and Heavy Ions. *Mater. Sci. Forum*, **483-485** (2005), pp. 377–380.
- [168] C. HABERSTROH, R. HELBIG, AND R. A. STEIN. *J. Appl. Phys.*, **76** (1994), p. 6170.
- [169] W. J. CHOYKE, Z. C. FENG, AND J. H. POWEEL. *J. Appl. Phys.*, **64** (1988), p. 3163.
- [170] W. J. CHOYKE. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **31** (1977), p. 58.
- [171] T. A. G. EBERLEIN, R. JONES, S. ÖBERG, AND P. R. BRIDDON. Density functional theory calculation of the D_1 optical center in SiC. *Phys. Rev. B*, **74** (2006), pp. 144106–144110.
- [172] T. A. G. EBERLEIN, J. FALL, R. JONES, P. R. BRIDDON, AND S. ÖBERG. *Phys. Rev. B*, **65** (2002), p. 184108.
- [173] S. G. SRIDHARA, D. G. NIZHNER, R. P. DEVATY, W. J. CHOYKE, T. DALIBOR, G. PENSL, AND T. KIMOTO. D_{II} Revisited in an Modern Guise - 6H and 5H SiC. *Mater. Sci. Forum*, **264-268** (1998), pp. 493–496.
- [174] C. PEPPERMÜLLER, R. HELBIG, K. ROTTNER, AND A. SCHÖNER. Low temperature photoluminescence measurements on boron and hydrogen-implanted 6H-SiC. *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997), p. 1014.
- [175] V. NAGESH, J. W. FAMER, R. F. DAVIS, AND H. S. KONG. Defects in Neutron Irradiated SiC. *Appl. Phys. Lett.*, **50** (1987), p. 1138.
- [176] V. NAGESH, J. W. FAMER, R. F. DAVIS, AND H. S. KONG. Defects in Cubic SiC on Si. *Radiation Effects and Defects in Solids*, **112** (1990), p. 77.
- [177] M. O. ABOELFOTOH AND J. P. DOYLE. Defect energy levels in electron-irradiated and deuterium-implanted 6H silicon carbide. *Physica B*, **273-274** (1999), p. 672.
- [178] L. STORASTA, F. CARLSSON, S. SRIDHARA, J. BERGMAN, A. HENRY, T. EGILSSON, A. HALLEN, AND E. JANZEN. *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001), p. 46.
- [179] A. POLITY, S. HUTH, AND M. LAUSMANN. Defect characterization in electron-irradiated 6H-SiC by positron annihilation. *Phys. Rev. B*, **59** (1999), pp. 10603–6.
- [180] Z. ZOLNAI, S. N. T., C. HALLIN, AND E. JANZEN. *J. Appl. Phys.*, **96** (2004), pp. 2406–2408.
- [181] Z. ZOLNAI. Irradiation-induced crystal defects in silicon carbide. *Ph.D. Thesis*, (2005).
- [182] N. T. SON, P. N. HAI, AND E. JANZEN. *Mater. Sci. Forum*, **353-356** (2001), pp. 499–504.
- [183] T. LINGNER, S. GREULICH-WEBER, J.-M. SPAETH, U. GERSTMANN, E. RAULS, Z. HAJNAL, T. FRAUENHEIM, AND H. OVERHOF. *Phys. Rev. B*, **64** (2001), p. 245212.
- [184] A. KAWASUSO, H. ITOH, T. OHSHIMA, K. ABE, AND S. OKADA. Vacancy production by 3 MeV electron irradiation in 6H-SiC studied by positron lifetime spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, **82** (1997), p. 3232.
- [185] H. ITOH, A. OHSHIMA, T. AOKI, Y. YOSHIKAWA, M. NASHIYAMA, I. TANIGAWA, H. OKUMURA, AND S. YOSHIDA. *Mater. Sci. Proc.*, **65** (1997), pp. 315–23.
- [186] C. C. LING, B. C. D., AND S. FUNG. *O'Connor, J. R. and Smilens, J.*, **62** (2000), pp. 8016–8022.
- [187] W. PUFF, P. MASCHER, A. G. BALOGH, AND H. BAUMANN. *Mater. Sci. Forum*, **258-263** (1997), pp. 733–738.

- [188] CNRS/CERI, Orléans. <http://web.cnrs-orleans.fr/~ceri>.
- [189] GANIL, Caen. <http://ganinfo.in2p3.fr/>.
- [190] S. BOUFFARD, J. DURAL, F. LEVESQUE, AND J. RAMILLON. *Annales de Physique*, **7** (1989), p. 385.
- [191] J. DURAL. Les dispositifs cryogéniques (4K, 20K) de l'accélérateur d'électrons de la S.E.S.I. à Fontenay-aux-Roses. *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, (1980).
- [192] D. W. FELDMAN, J. H. J. PARKER, AND W. J. CHOYKE. *Phys. Rev.*, **173** (1968), p. 787.
- [193] N. M. RAVINDRA AND V. K. SRIVASTAVA. *Phys. Chem. Solids*, **40** (1979), p. 791.
- [194] W. J. CHOYKE AND L. PATRICK. Luminescence of Donor-Acceptor Pairs in Cubic SiC. *Phys. Rev. B*, **2** (1970), p. 4959.
- [195] J. A. FREITAS, S. G. BISHOP, E. R. NORDQUIST, AND M. L. GIPE. Donor binding energies determined from temperature dependences of photoluminescence spectra in undoped and aluminium-doped beta SiC films. *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988), p. 1965.
- [196] M. BROUSSEAU. Les défauts ponctuels dans les semiconducteurs. *Les éditions de physique*, (1988), pp. 171–172.
- [197] D. CURIE. Luminescence cristalline. *Dunod*, (1960).
- [198] W. J. CHOYKE, Z. C. FENG, AND J. A. POWEL. Low-temperature photoluminescence studies of chemical-vapor-deposition-grown 3C-SiC on Si. *J. Appl. Phys.*, **64** (1988), p. 6.
- [199] <http://www.kodak.com/eknec/PageQuerier.jhtml?pq-path=4137/7259>.
- [200] N. M. ATHERTON. Principles of Electron Paramagnetic Resonance. *Ellis Horwood Limited, Chichester, England*, (1993).
- [201] W. GERLACH AND O. STERN. *Zeitschrift fur Phys.*, **8** (1922), p. 110.
- [202] J. FRANCK. *Trans. Faraday Soc.*, **21** (1997), p. 536.
- [203] E. U. CONDON. *Phys. Rev.*, **32** (1928), p. 858.
- [204] M. IKEDA AND H. MATSUNAMI. *Phys. Status Solidi (a)*, **30** (1980), p. 657.
- [205] I. S. GORBAN, V. A. KRAVETS, G. N. MISHIONOVA, AND K. V. NAZARENKO. *Sov. Phys. Semicond.*, **10** (1976), p. 1254.
- [206] S. R. NUTT, D. J. SMITH, H. J. KIM, AND R. F. DAVIS. *Appl. Phys. Lett.*, **50** (1987), p. 203.
- [207] C. H. CARTER, J. A. EDMOND, J. W. PALMOUR, J. RYU, H. J. KIM, AND R. F. DAVIS. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **46** (1985), p. 593.
- [208] P. PIROUZ, C. M. CHOREY, AND J. A. POWELL. *Appl. Phys. Lett.*, **50** (1987), p. 221.
- [209] P. LIAW AND R. F. DAVIS. *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984), p. 3014.
- [210] J. A. FREITAS AND S. G. BISHOP. *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989), p. 2757.
- [211] J. A. FREITAS AND S. G. BISHOP. *MRS Symp. Proc.*, **162** (1990), p. 495.
- [212] A. SUZUKI, A. UEMOTO, M. SHIGETA, K. FURUKAWA, AND S. NAKAJIMA. *Appl. Phys. Lett.*, **49** (1986), p. 450.
- [213] W. E. CARLOS, W. J. MOORE, P. G. SIEBENMANN, J. A. FREITAS, R. KAPLAN, S. G. BISHOP, P. E. R. NORDQUIST, M. KONG, AND R. F. DAVIS. *MRS Symp. Proc.*, **97** (1987), p. 253.
- [214] S. G. BISHOP AND J. A. FREITAS. *J. Cryst. Growth*, **106** (1990), p. 38.
- [215] *Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans*, (2002).
- [216] H. OKUMURA, H. ITOH, I. NASHIYAMA, S. YAMASAKI, S. MISAWA, AND S. YOSHIDA. Characterization of 3C-SiC epilayers by pulsed electron spin resonance. *Materials Science and Engineering*, **B11** (1992), pp. 31–34.

- [217] F. J. DYSON. Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect. *Phys. Rev.*, **98** (1955), pp. 349–359.
- [218] Y. GAO, Y. TANG, M. HOSHI, AND T. P. CHOW. Improved ohmic contact on n-type 4H-SiC. *Solid State Electronics*, **44** (2000), pp. 1875–1878.
- [219] S. Y. HAN, K. H. KIM, J. K. KIM, H. W. JANG, K. H. LEE, N. K. KIM, E. D. KIM, AND J. L. LEE. Ohmic contact formation mechanism of Ni on n-type 4H-SiC. *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2002), pp. 1816–1818.
- [220] S. FERRERO, A. ALBONICO, U. M. MEOTTO, G. ROMBOLA, S. PORRO, E. GIORGIA, D. PERRONE, L. SCALTRITO, E. BONTEMPI, E. DEPERO, G. RICHIERI, AND L. MERLIN. Phase Formation at Rapid Thermal Annealing of Nickel Contacts on C-face n-type 4H-SiC. *Mater. Sci. Forum*, **483-485** (2005), pp. 733–736.
- [221] J. CROFTON, S. E. MOHNEY, J. R. WILLIAMS, AND T. ISAACS-SMITH. Finding the optimum Al-Ti alloy composition for use as an ohmic contact to p-type SiC. *Solid State Electronics*, **46** (2002), pp. 109–113.
- [222] R. KONISHI, R. YASUKOCHI, O. NAKATSUKA, Y. KOIDE, M. MORIYAMA, AND M. MURAKAMI. Development of Ni/Al and Ni/Ti/Al ohmic contact materials for p-type 4H-SiC. *Mater. Sci. and Eng.*, **98** (2003), pp. 286–293.
- [223] B.-H. TSAO, S. LIU, AND J. SCOFIELD. Improved AlNi Ohmic Contacts to P-type SiC. *Mater. Sci. Forum*, **457-460** (2004), pp. 841–844.
- [224] R. PEREZ, N. MESTRES, D. TOURNIER, P. GODIGNON, AND J. MILLAN. Ni/Ti ohmic and Schottky contacts on 4H-SiC formed with single thermal treatment. *Diamond Relat. Mater.*, **14** (2005), pp. 1146–1149.
- [225] J. CAMASSEL, S. CONTRERAS, AND J.-L. ROBERT. Matériaux semi-conducteurs à grand gap : SiC. *Sciences et Techniques de l'Ingénieur*, **E2** (1998).
- [226] J. J. HOPFIELD. *Proc. Int. Conf. on Semiconductors Paris*, (1964), p. 725.
- [227] D. G. THOMAS, J. J. HOPFIELD, AND W. M. AUGUSTYNIK. *Phys. Rev.*, **140** (1963), p. 202.
- [228] Peakfit v4 - SeaSolve Software Inc. <http://www.systat.com/products/PeakFit>.
- [229] H. KUWABARA, S. SHIOKAWA, AND S. YAMADA. *Phys. Stat. Solidi (a)*, **16** (1973), p. K67.
- [230] J. P. BERGMAN, O. KORDINA, AND E. JANZE. *Phys. Status. Solidi (a)*, **162** (1997), p. 65.
- [231] A. SUZUKI, H. MATSUNAMI, AND T. TNAKA. Photoluminescence due to Al, Ga, and B acceptors in 4H-, 6H-, and 3C-SiC grown from a Si melt. *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977), pp. 241–245.
- [232] A. A. NESTEROV, V. D. GURKO, AND L. S. SMIRNOV. *Sov. Phys. Semicond.*, **6** (1973), p. 1130.
- [233] I. I. GEITSI, A. A. NESTEROV, AND L. S. SMIRNOV. *Sov. Phys. Semicond.*, **4** (1970), p. 744.
- [234] L. PATRICK AND W. J. CHOYKE. *J. Phys. Chem. Solids*, **34** (1973), p. 565.
- [235] E. JANZEN, I. G. IVANOV, N. T. SON, B. MAGNUSSON, Z. ZOLNAI, A. HENRY, J. P. BERGMAN, L. STORASTA, AND F. CARLSSON. Defects in SiC. *Physica B*, **340-342** (2003), pp. 15–24.
- [236] EGILSSON, I. G. IVANOV, A. HENRY, AND E. JANZEN. *Mater. Sci. Forum*, **338-342** (2000), p. 347.
- [237] F. BECHSTEDT, A. FISSEL, J. FURTHMÜLLER, U. GROSSNER, AND A. ZYWITZ. Native defects and complexes in SiC. *J. Phys. Cond. Matter*, **13** (2001), p. 9027.
- [238] G. LUCAS AND L. PIZZAGALLI. *Nucl. Instr. Meth. B*, **229** (2005), pp. 359–366.
- [239] D. ABERG, A. HALLEN, AND B. G. SVENSON. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **137** (1994), p. 255.

- [240] L. TORPO, M. MARLO, T. E. M. STAAD, AND R. M. NIEMINEN. *J. Phys. Cond. Matt.*, **13** (2001), p. 6203.
- [241] M. BOCKSTEDTE, M. HEID, A. MATTAUSCH, AND O. PANKRATOV. *Mater. Sci. Forum*, **389-393** (2002), p. 471.
- [242] L. TORPO, T. E. M. STAAB, AND R. M. NIEMINEN. Divacancy in 34C and 5H-SiC : An extremely stable defect. *Phys. Rev. B*, **65** (2002), p. 085202.
- [243] H. ITOH, M. YOSHIKAWA, I. NASHIYAMA, S. MISAWA, H. OKUMURA, AND S. YOSHIDA. Electron Irradiation Effects on CVD-Grown 3C-SiC Epilayers. *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide III*, edited by G. L. Harris (Springer-Verlag, Berlin).
- [244] N. MIZUOCHI, S. YAMASAKI, H. TAKIZAWA, N. MORISHITA, T. OHSHIMA, H. ITOH, AND J. ISOYA. Continuous-wave and pulsed EPR study of the negatively charged silicon vacancy with $S=3/2$ and C_{3v} symmetry in n-type 4H-SiC. *Phys. Rev. B*, **66** (2002), p. 235202.
- [245] L. WENCHANG, Z. KAIMING, AND X. XIDE. An electronic structure study of single native defects in beta -SiC. *J. Phys. Condens. Matter*, **5** (1993), pp. 891–898.
- [246] B. ARADI, A. GALI, P. DEAK, J. E. LOWTHER, N. T. SON, E. JANZEN, AND W. J. CHOYKE. *Ab initio* density-functional supercell calculations of hydrogen defects in cubic SiC. *Phys. Rev. B*, **63** (2001), p. 245202.
- [247] Y. LI AND P. J. LIN-CHUNG. Band structure and electronic properties of native defects in cubic SiC. *Phys. Rev. B*, **36** (1987), pp. 1130–1135.
- [248] D. N. TALWAR AND Z. C. FENG. Tight-binding description for the bound electronic states of isolated single and paired native defects in β -SiC. *Phys. Rev. B*, **44** (1991), pp. 3191–3198.
- [249] C. WANG, J. BERNHOLC, AND R. F. DAVIS. Formation energies, abundances, and the electronic structure of native defects in cubic SiC. *Phys. Rev. B*, **38** (1988), p. 12752.
- [250] A. ZYWIETZ, J. FURTHMÜLLER, AND F. BECHSTEDT. The spin state of the neutral silicon vacancy in 3C-SiC. *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999), pp. 2103–2105.
- [251] A. GALI, P. DEAK, P. ORDEJON, N. T. SON, E. JANZEN, AND W. J. CHOYKE. *Phys. Rev. B*, **68** (2003), p. 125201.
- [252] L. DI-CIOCCIA, Y. LE-TIEC, F. LETERTRE, C. JAUSSAUD, AND M. BRUEL. *Electronics Letters*, **1996.32(12)** (2000), pp. 1144–1145.
- [253] W. J. WEBER, W. JIANG, AND S. THEVUTHASAN. Defect annealing kinetics in irradiated 6H-SiC. *Nucl. Inst. and Methods Phys. Res. B*, **166-167** (2000), pp. 410–414.
- [254] W. J. WEBER, W. JIANG, AND S. THEVUTHASAN. Accumulation, dynamic annealing and thermal recovery of ion-beam-induced disorder in silicon carbide. *Nucl. Inst. and Methods Phys. Res. B*, **175-177** (2001), pp. 26–30.
- [255] F. GAO AND W. J. WEBER. Recovery of close Frenkel pairs produced by low energy recoils in SiC. *J. Appl. Phys.*, **94** (2003), pp. 4348–4356.
- [256] Tablecurve 2D v5 - SeaSolve Software Inc. <http://www.systat.com/products/TableCurve2D>.
- [257] F. GAO, E. J. BYLASKA, W. J. WEBER, AND L. R. CORRALES. *Phys. Rev. B*, **64** (2001), p. 245208.
- [258] H. C. HUANG, N. M. GHONIEM, J. K. WONG, AND M. I. BASKES. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **3** (1995), p. 615.
- [259] E. RAULS, T. FRAUENHEIM, A. GALI, AND P. DEAK. Theoretical study of vacancy diffusion and vacancy-assisted clustering of antisites in SiC. *Phys. Rev. B*, **68** (2003), p. 155208.
- [260] H. ITOH, N. HAYAKAWA, I. NASHIYAMA, AND E. SAKUMA. Electron spin resonance in electron-irradiated 3C-SiC. *J. Appl. Phys.*, **66** (1989), pp. 4529–4531.
- [261] N. T. SON, E. SÖRMAN, W. M. CHEN, C. HALLIN, O. KORDINA, B. MONEMAR, AND E. JANZEN. Optically detected magnetic resonance studies of defects in electron-irradiated 3C SiC layers. *Phys. Rev. B*, **55** (2003), pp. 2863–2866.

- [262] H. ITOH, A. KAWASUSO, T. OHSHIMA, M. YOSHIKAWA, I. NASHIYAMA, S. TANIGAWA, S. MISAWA, H. OKUMURA, AND S. YOSHIDA. *Phys. Stat. Sol. A*, **162** (1997), p. 173.
- [263] T. T. PETRENKO, T. L. PETRENKO, Y. V. BRATUS, AND J. L. MONGE. *Physica B*, **308-310** (2001), p. 637.
- [264] G. BRAUER, W. ANWAND, E.-M. NICHT, J. KURIPLACH, M. SOB, N. WAGNER, P. G. COLEMAN, M. J. PUSKA, AND T. KORHONEN. *Phys. Rev. B*, **54** (1996), p. 2512.
- [265] T. E. M. STAAB, L. M. TORPO, M. J. PUSKA, AND R. M. NIEMINEN. *Mater. Sci. Forum*, **353-356** (2001), p. 533.
- [266] A. KAWASUSO, F. REDMAN, R. KRAUSE-REHBERG, T. FRANK, M. WEIDNER, G. PENSL, P. SPERR, AND H. ITOH. *J. Appl. Phys.*, **90** (2001), p. 3377.
- [267] J. A. FREITAS, S. G. BISHOP, J. A. EDMOND, J. RYU, AND R. F. DAVIS. Photoluminescence spectroscopy of ion-implanted 3C-SiC grown by chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, **61** (1987), pp. 2011–2016.
- [268] F. GAO, W. J. WEBER, M. POSSELT, AND V. BELKO. Atomic Computer Simulations of Defect Migration in 3C and 4H-SiC. *Mater. Sci. Forum*, **457-460** (2004), pp. 457–461.
- [269] W. J. WEBER, N. YU, L. M. WANG, AND N. J. HESS. *Nucl. Inst. and Methods Phys. Res. B*, **253** (1998), p. 62.
- [270] E. WENDLER, A. HEFT, AND W. WESCH. *Nucl. Inst. and Methods Phys. Res. B*, **141** (1998), p. 105.
- [271] J. SCHNEIDER AND K. MAIER. Point defects in silicon carbide. *Physica B*, **185** (1993), pp. 199–206.
- [272] A. ZYWIETZ, J. FURTHMÜLLER, AND F. BECHSTEDT. Intravacancy transition energies in 3C- and 4H-SiC. *Phys. Rev. B*, **61** (2000), pp. 13655–13658.
- [273] M. V. B. PINHEIRO, E. RAULS, U. GERSTMANN, S. GREULICH-WEBER, H. OVERHOF, AND J.-M. SPAETH. Silicon vacancy annealing and D_1 luminescence in 6H-SiC. *Phys. Rev. B*, **70** (2004), p. 245204.
- [274] M. POSSELT, F. GAO, AND W. J. WEBER. Atomistic simulations on the thermal stability of the antisite pair in 3C and 4H-SiC. *Phys. Rev. B*, **76** (2006), p. 125306.
- [275] L. STORASTA, F. H. C. CARLSSON, J. P. BERGMAN, AND E. JANZEN. *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005), p. 091903.
- [276] T. EGILSSON, I. G. IVANOV, A. HENRY, AND E. JANZEN. *Physica B*, **677** (1999), pp. 273–274.
- [277] D. LESUEUR, J. MORILLO, H. MUTKA, A. AUDOUARD, AND J. C. ROUSSET. *Radiation Effects*, **77** (1983), p. 125.
- [278] W. A. MCKINLEY AND H. FESHBACH. *Phys. Rev.*, **74** (1948), p. 1759.
- [279] D. LESUEUR. *Phil. Mag. A*, **44** (1981), p. 905.
- [280] F. SALVAT AND J. M. FERNANDEZ-VAREZ. *Nucl. Instrum. Methods*, **63** (1992), p. 255.
- [281] J. BARO, J. SEMPAY, J. M. FERNANDEZ-VAREA, AND F. SALVAT. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*, **100** (1995), p. 31.
- [282] E. ZEITLER AND H. OLSEN. *Phys. Rev.*, **136** (1964), p. 1546.
- [283] F. SALVAT, J. D. MARTINEZ, R. MAYOL, AND J. PARELLADA. *Phys. Rev.*, **A36** (1987), p. 467.
- [284] N. F. MOTT. The theory of Atomic Collisions. *Proc. R. Soc.*, **124** (1929), p. 426.
- [285] J. H. CRAWFORD AND L. M. SLIFKIN. Point Defects in Solides. *Plenum Press N. Y. and London*, (1975).
- [286] M. T. ROBINSON. *Phil. Mag.*, **12** (1969), p. 741.
- [287] F. SEITZ AND J. S. KOEHLER. *Solid St. Phys.*, **2** (1956).